

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**

**Facultad de Ciencias**



**SÍNTESIS HIDROTERMAL DE NANOPARTÍCULAS  
DE CIRCONA DOPADA CON ITRIA E  
ITRIA/ESCANDIA Y SU PROCESAMIENTO EN  
PELÍCULA DELGADA POR EPD**

**Memoria presentada por:**

**Isabel Gonzalo de Juan**

**Directoras:**

**Dra. María Teresa Colomer Bas**

**Dra. Begoña Ferrari Fernández**

**Instituto de Cerámica y Vidrio**

**Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**

**Madrid, 2010**





A mi familia y a Víctor,





Quiero agradecer a todas aquellas personas e instituciones que de una forma u otra han colaborado en la realización de esta tesis, en especial :

A la Dra. Maria Teresa Colomer Bas y a la Dra. Begoña Ferrari Fernández quisiera agradecerles la dirección de este trabajo, así como todo el apoyo, constante dedicación y cariño demostrado durante todo este tiempo.

A la Dra. María José Macazaga del Dpto. de Química Inorgánica de la UAM, por aceptar la tutoría de este trabajo.

A todos y cada uno de los miembros que forman parte de la dirección del Instituto de Cerámica y Vidrio, porque gracias a su orientación, apoyo y a sus consejos esta tesis ha salido adelante.

A todo mi grupo de trabajo, y en especial al Dr. Javier Sánchez por enseñarme a luchar por lo que realmente merece la pena y estar siempre ahí cuando le he necesitado.

Al Profesor Amyn S. Teja y todo su grupo de trabajo, por su cálida acogida y por los buenos momentos que me hicieron pasar durante mi estancia de tres meses en el Instituto de Ingeniería Química y Biomolecular en GeorgiaTech (Atlanta, EEUU).

Al Dr. Fausto Rubio por su ayuda y colaboración en el estudio de los productos de reacción obtenidos por síntesis hidrotermal.

A todo el personal del Instituto de Cerámica y Vidrio por vuestras aportaciones a este trabajo y sobre todo, y más importante, por lo bien que me habéis hecho sentir durante todo este tiempo.

A todos mis compañeros y amigos por estar tanto en los buenos como en los malos momentos, por ayudarme y por quererme. En especial quiero dar las gracias a Javi, Caro, Olga, Tere y a Emilio por los buenos momentos que pasamos juntos y por vuestro apoyo en

los momentos más difíciles. Por supuesto, también quiero dar las gracias a María, Sandra, Marlin, Nerea, Paola, Marta y Yoli, por hacerme pasar tan buenos ratos y porque siempre estáis ahí dispuestas a ayudarme.

A mis padres, sin ellos nunca podría haber llegado a ser hoy lo que soy. A mi hermano Alberto, por su peculiar forma de enseñarme los valores de la vida. A toda mi familia, amigos y especialmente a mis abuelos Julita, Valentín e Isidora, por quererme tanto.

Por último, a Víctor, la persona más importante de mi vida. Gracias por estar siempre a mi lado, por tu paciencia, apoyo y sobre todo, gracias por quererme tanto. Al final lo hemos logrado.

Esta Tesis ha sido realizada en el Departamento de Cerámica del Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) y se enmarca en los proyectos CICYT MAT-2006-01038, MAT2009-14448-C02-01 y CAM-CSIC CCG08-CSICMAT-3811.

El autor agradece la financiación otorgada por el Ministerio de Ciencia e Innovación mediante la concesión de una beca FPU (AP2006-02739) gracias a la cual ha sido posible la realización de este trabajo.



---

**PRESENTACIÓN Y OBJETIVOS DE LA MEMORIA DE TESIS..... 5**

**CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN..... 9**

**I.1 PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDOS SÓLIDOS ..... 9**

I.1.1 ELECTRODOS ..... 11

I.1.2 ELECTROLITO..... 15

**I.2 ZrO<sub>2</sub> CÚBICA..... 17**

I.2.1 SÍNTESIS HIDROTERMAL DE POLVOS NANOCRISTALINOS BASADOS EN ZrO<sub>2</sub> ..... 24

I.2.1.1 Métodos de síntesis hidrotérmal ..... 25

I.2.1.2 Mecanismo de formación de partículas de ZrO<sub>2</sub> ..... 36

I.2.1.3 Mecanismo de formación de partículas ZrO<sub>2</sub>-(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y ZrO<sub>2</sub>-(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en dos etapas ... 41

**I.3 PROCESAMIENTO CERÁMICO..... 43**

I.3.1 DISPERSIÓN DE NANOPARTÍCULAS Y ESTABILIDAD DE LAS SUSPENSIONES ..... 44

I.3.2 MÉTODOS DE CONFORMADO DE PELÍCULAS DELGADAS..... 50

I.3.2.1 Técnicas de deposición en fase vapor..... 50

I.3.2.2 Técnicas de deposición de líquidos ..... 53

I.3.2.3 Técnicas de deposición de sólidos..... 53

I.3.3 DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA..... 55

I.3.3.1 Mecanismos de deposición..... 55

I.3.3.2 Cinética de EPD ..... 57

**CAPÍTULO II PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN..... 63**

**II.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... 63**

II.1.1 SÍNTESIS HIDROTERMAL DE NANOPARTÍCULAS DE CIRCONA CÚBICA ..... 63

II.1.1.1 Condiciones subcríticas..... 63

II.1.1.2 Condiciones supercríticas..... 66

II.1.2 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO COLOIDAL ..... 69

II.1.2.1 Polvos de partida ..... 69

II.1.2.2 Dispersantes ..... 70

II.1.2.3 Preparación de las suspensiones..... 70

II.1.3 ENSAMBLAJE DE NANOESTRUCTURAS DENSAS EN PELÍCULA DELGADA POR DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA (EPD) ..... 72

II.1.3.1 Equipo de trabajo ..... 72

II.1.3.2	Procedimiento de trabajo.....	73
II.1.3.3	Suspensiones .....	74
<b>II.2</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>74</b>
II.2.1	CARACTERIZACIÓN DEL POLVO.....	74
II.2.1.1	Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) .....	74
II.2.1.2	Difracción de rayos X (DRX) .....	75
II.2.1.3	Espectroscopía Raman .....	75
II.2.1.4	Densidad ( $\rho$ ).....	76
II.2.1.5	Superficie específica ( $S_e$ ) .....	77
II.2.1.6	Espectroscopía infrarroja.....	77
II.2.1.7	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS o ESCA) .....	77
II.2.1.8	Tamaño de partícula.....	78
II.2.1.9	Diámetro de BET .....	79
II.2.1.10	Factor de aglomeración .....	79
II.2.1.11	Microscopía electrónica (MET, MEB y MEB-EC).....	79
II.2.1.12	Análisis de energía dispersiva (EDS o EDX).....	80
II.2.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS DISOLUCIONES PRECURSORAS Y DE LAS SUSPENSIONES ....	81
II.2.2.1	Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF).....	81
II.2.2.2	Potencial zeta ( $\zeta$ ).....	81
II.2.3	CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS .....	82
II.2.3.1	Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	82
II.2.3.2	Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).....	83

## **CAPÍTULO III RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....85**

<b>III.1</b>	<b>SÍNTESIS HIDROTERMAL EN CONDICIONES SUBCRÍTICAS DILUIDAS DE PARTÍCULAS BASE <math>ZrO_2</math> EN LOS SISTEMAS YSZ, ScSZ, E YScSZ .....</b>	<b>85</b>
III.1.1	SÍNTESIS DE YSZ EN CONDICIONES SUAVES .....	85
III.1.1.1	Selección de las condiciones de partida.....	85
III.1.1.2	Selección del tratamiento térmico y de la relación molar $ZrO^{2+}$ :urea en la síntesis de YSZ	88
III.1.1.2.1	Síntesis de YSZ a partir de cloruros y su caracterización.....	92
III.1.1.2.3	Síntesis de YSZ, ScSZ e YScSZ a partir de nitratos y su caracterización .....	105
III.1.2	SÍNTESIS HIDROTERMAL DE PARTÍCULAS DE YSZ EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS	133
<b>III.2</b>	<b>COMPORTAMIENTO SUPERFICIAL DE LAS PARTÍCULAS DE SÍNTESIS EN AGUA .....</b>	<b>147</b>
III.2.1	PARTÍCULAS COMERCIALES DE CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA .....	147

---

III.2.2	PARTÍCULAS DE CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA OBTENIDAS POR SÍNTESIS HIDROTHERMAL EN CONDICIONES SUAVES .....	157
III.2.2.1	Partículas obtenidas a partir de cloruros .....	160
III.2.2.1.1	Caracterización superficial del polvo seco.....	161
III.2.2.1.2	Caracterización del comportamiento superficial de las partículas en suspensión. ....	163
III.2.2.2	Partículas obtenidas a partir de nitratos .....	177
III.2.2.2.1	Caracterización superficial del polvo seco.....	177
III.2.2.2.2	Caracterización del comportamiento superficial de las partículas en suspensión. ....	182
III.2.2.2.3	Optimización de la dispersión de las partículas SHN1.3 y SHN1.6 .....	188
III.2.3	PARTÍCULAS DE CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA OBTENIDAS POR SÍNTESIS HIDROTHERMAL EN CONDICIONES SUPERCRÍTICAS .....	206
III.2.4	DISPERSIÓN Y ESTABILIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS DE YSZ OBTENIDAS EN CONDICIONES HIDROTEMALES .....	213
<b><u>CONCLUSIONES.....</u></b>		<b>243</b>
<b><u>REFERENCIAS.....</u></b>		<b>247</b>





## **Presentación y Objetivos de la Memoria de Tesis**

La introducción masiva en el mercado de los nuevos sistemas de generación de energía eléctrica como las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs) depende especialmente del abaratamiento de sus costes de fabricación y del alargamiento de su vida útil. Como es sabido, la pila de combustible es un sistema de producción de energía eléctrica, que transforma directamente la energía química contenida en un gas combustible, en energía eléctrica, mediante un proceso electroquímico isoterma en el que el hidrógeno, es el combustible. Por ello, este método de producción de energía eléctrica ofrece rendimientos mayores del 60%, superiores a los obtenidos mediante los sistemas térmicos convencionales. Además, el nivel de contaminación por emisión de CO<sub>2</sub> es uno o dos órdenes de magnitud inferior al de las centrales térmicas y, como consecuencia, el impacto medioambiental es casi nulo. Sin embargo, el coste de entrada de estos nuevos sistemas en el mercado comparado con los establecidos retrasa la viabilidad de su desarrollo.

Hay que destacar que la ciencia y tecnología de materiales ha jugado, y seguirá jugando, un gran papel en el desarrollo de las Pilas de Combustible. La funcionalidad y las elevadas prestaciones exigidas a estos sistemas se alcanzan mediante el diseño de su microestructura además del de su composición, lo cual requiere un minucioso control no sólo de la etapa de síntesis de los diferentes materiales que la forman, sino también de las sucesivas etapas de procesamiento, especialmente de las de conformado y sinterización.

En la búsqueda de nuevos electrolitos con alta conductividad iónica, parámetros tales como la tenacidad, coeficiente de expansión térmica, estabilidad química con respecto a los otros componentes de la monocelda, o el coste de los materiales no deben ser ignoradas si han de ser de uso práctico en dispositivos comerciales. La investigación en nuevos conductores iónicos basados en circonita estabilizada ha alcanzado un nivel de madurez tal, que la mayoría de estudios se concentran principalmente en la mejora de la conductividad a través del control de su síntesis y procesamiento, y por lo tanto, también en la mejora de su microestructura. La síntesis mediante métodos químicos y la preparación de películas de espesores de hasta 5 µm depositadas sobre el cátodo o el ánodo mediante técnicas de conformado económicas es una alternativa que permitiría bajar de forma significativa la temperatura de operación de una pila de combustible

cuyo electrolito sea YSZ. Si además, estas dos etapas se reducen a un solo paso el coste de fabricación se podría reducir considerablemente. Por otra parte, cualquier reducción en la temperatura de operación de la pila, mediante el incremento de la conductividad, tendría un efecto considerable en la selección de materiales y en el tiempo de operación de estos sistemas.

La circona estabilizada con 8 moles de itria (YSZ) se emplea actualmente como electrolito en SOFCs; sin embargo, la conductividad iónica de este material cerámico no es lo suficientemente elevada para su utilización a las temperaturas antes mencionadas. Los electrolitos sólidos basados en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  (ScSZ) son de considerable interés como electrolitos para pilas de combustible de temperatura intermedia, dado que poseen la conductividad iónica más elevada dentro de la familia de materiales basados en circona. Además, las monoceldas que utilizan  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  como electrolito producen una elevada densidad de corriente ( $1 \text{ Wcm}^{-2}$  a  $880^\circ\text{C}$ ). Por otra parte, el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$  (ScYSZ) presenta valores de conductividad iónica aún mayores que los correspondientes a los del sistema ScSZ.

En esta línea el objetivo principal de esta tesis doctoral es el desarrollo de un nuevo método de fabricación que combine la síntesis y el conformado de una estructura ánodo-electrolito. *El método se basa en el ensamblaje electro-conducido de una película densa a partir de la preparación de una suspensión estable de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  cúbica en el propio medio de síntesis.* Para ello se ha seleccionado el método de síntesis hidrotermal, como electrolito se han seleccionado materiales basados en los sistemas  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$  y como método de conformado, la deposición electroforética (EPD).

Como *primer objetivo particular* de esta Tesis se ha considerado la *síntesis de nanopartículas mediante el método de síntesis hidrotermal* y su correspondiente puesta a punto e implantación en el Instituto de Cerámica y Vidrio. Para ello se ha propuesto la síntesis de polvos pertenecientes a los sistemas binarios y ternario de YSZ, ScSZ y ScYSZ, dada su aplicabilidad como electrolitos en SOFCs, como se ha mencionado anteriormente.

Para cumplir este primer objetivo se ha llevado a cabo lo siguiente:

*Diseño de un protocolo para la síntesis hidrotermal en condiciones subcríticas* de polvos nanoparticulados de composiciones de los sistemas anteriormente mencionados.

*Diseño de un protocolo para la síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas de polvos nanoparticulados de YSZ.*

*El objetivo de dichas síntesis se ha centrado en la obtención de partículas monofásicas de zircona cúbica de la composición deseada, de tamaño nanométrico, con elevada superficie específica, alta pureza y bajo grado de aglomeración.*

Mediante el conformado coloidal por EPD se pueden consolidar películas de espesor variable sobre un soporte o electrodo aplicando un campo eléctrico a una suspensión de partículas cerámicas en un medio líquido. Está demostrado que el conformado secuencial de materiales cerámicos y metales por EPD permite abordar la obtención de materiales con microestructura compleja, cerámica-cerámica y metal-cerámica, en forma de fase dispersa en una matriz o laminados, etc., utilizando agua como medio de suspensión. El espesor y la dimensión estructural de los materiales obtenidos por este método están estrechamente relacionados con el tamaño de las partículas de partida. Así, a partir de suspensiones de partículas submicrónicas pueden obtenerse películas o piezas de espesores entre 5 y 200  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, para obtener nanoestructuras en forma de películas de espesores menores de 5  $\mu\text{m}$  es necesario disponer de suspensiones de partículas estables en el rango nanométrico.

Estudios anteriores han demostrado la viabilidad de este método de conformado en la obtención de ánodos para SOFC a escala micrónica y submicrónica. Mientras que en la bibliografía se apunta la posibilidad de combinar el proceso de EPD con métodos de síntesis de nanopartículas, tales como la síntesis sol-gel o la síntesis hidrotermal, en el conformado de películas y recubrimientos de otros sistemas, evitando la etapa de secado. En esta línea el *objetivo último del trabajo realizado es el estudio de la viabilidad y la optimización de los parámetros de preparación de películas delgadas de materiales basados en zircona, a partir de una suspensión estable de nanopartículas obtenidas por síntesis hidrotermal.*

La consecución de este objetivo permitirá además determinar en qué medida las herramientas de estudio utilizadas en química coloidal, contribuyen a la *caracterización de las partículas sintetizadas y a la descripción del mecanismo de síntesis*. Así, el estudio del comportamiento superficial de las partículas en agua y en el medio de post-reacción responde a un triple objetivo: *determinar la morfología y naturaleza superficial de la nanopartícula sintetizada, determinar su estado de agregación/aglomeración, y establecer las condiciones óptimas de dispersión con el fin de conformar películas delgadas por EPD.*



# Capítulo I Introducción

## I.1 Pilas de combustible de óxidos sólidos

Actualmente, existe un enorme interés en el desarrollo de fuentes de energía alternativas debido a la inminente escasez de los recursos energéticos convencionales. En este sentido, las pilas de combustible suponen una alternativa a las tradicionales basadas en combustibles fósiles aportando una cantidad de energía considerable con bajo impacto medioambiental. Existen diferentes tipos de pilas de combustible con aplicaciones concretas en función de sus características específicas (temperatura de operación, combustible, etc.) y de su rendimiento<sup>[1]</sup>. Una de las alternativas más prometedoras como generador de energía en un futuro es la pila de combustible de óxidos sólidos (SOFC). Las pilas SOFCs se basan en la capacidad de ciertos óxidos de permitir el transporte de iones óxido a temperaturas moderadamente altas (500-1000 °C), consiguiéndose eficiencias de hasta un 85% con la cogeneración. No precisan combustibles de alta pureza debido a las altas temperaturas de operación que alcanzan estos dispositivos, e incluso, se pueden emplear mezclas. Las altas temperaturas favorecen el reformado interno para extraer el hidrógeno de algunos combustibles, sin embargo, afectan negativamente a la durabilidad de los equipos y limitan la elección de materiales como el acero inoxidable, lo que resulta en un claro encarecimiento. Por esta razón, su éxito comercial pasará necesariamente por la obtención de nuevos materiales que permitan trabajar de un modo eficiente a temperaturas entre 500 y 800 °C.

Las pilas de combustible de hidrógeno fueron concebidas en 1839 por Sir William Grove<sup>[2]</sup>. Los dispositivos basados en óxidos cerámicos fueron ideados más tarde, a finales del siglo XIX principios del XX, gracias a los avances en la electroquímica y química del estado sólido desarrollados por Nernst. A partir de entonces, un gran número de investigadores han dedicado su labor científica a estudiar y desarrollar pilas de combustible funcionales. Este método de producción de energía eléctrica ofrece rendimientos mayores del 60%, superiores a los obtenidos en los sistemas térmicos convencionales, con niveles de contaminación por emisión de CO<sub>2</sub> uno o dos órdenes de magnitud inferiores al de las centrales térmicas generando un impacto medioambiental casi nulo. Sin embargo, y a pesar de todas estas ventajas, el

área más desarrollada ha sido el de las pilas de combustible que trabajan a baja temperatura como son las pilas alcalinas, las pilas de ácido fosfórico y las pilas de membrana polimérica. Realmente, hasta los años 60, no se ha comenzado a considerar a las pilas de combustible de óxidos sólidos como una posible fuente de energía para el futuro, ya que, el coste de de estos nuevos sistemas en el mercado comparado con los establecidos es muy elevado.

Como se ha indicado en la presentación de esta Tesis, la pila de combustible es un sistema de producción de energía eléctrica, que transforma directamente la energía química contenida en un gas combustible, en energía eléctrica, mediante un proceso electroquímico isoterma en el que el hidrógeno es el reactivo principal. En la Figura I.1 se muestra un esquema de una pila de combustible de óxidos sólidos con los tres componentes principales: ánodo, electrolito y cátodo. Cada celda de combustible es capaz de generar una potencia de aproximadamente  $1\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Esta potencia puede ser incrementada mediante la combinación de dos o más pilas de combustible a través de un material de interconexión. La energía generada por cada semicelda depende de los diferentes aspectos: de los materiales por los que esté constituida y de la compatibilidad entre los mismos y el entorno, ya que, una pila de combustible tiene que funcionar adecuadamente en términos de generación de energía y durabilidad. En este sentido, hay que destacar que la ciencia y tecnología de materiales ha jugado, y seguirá jugando, un gran papel en el desarrollo de las pilas de combustible<sup>[3]</sup>. La funcionalidad y las elevadas prestaciones exigidas a estos sistemas se alcanzan mediante el diseño de su microestructura además del de su composición, lo cual requiere un minucioso control no sólo de la etapa de síntesis de los diferentes materiales que la forman, sino también de las sucesivas etapas de procesamiento, especialmente de las de conformado y sinterización.

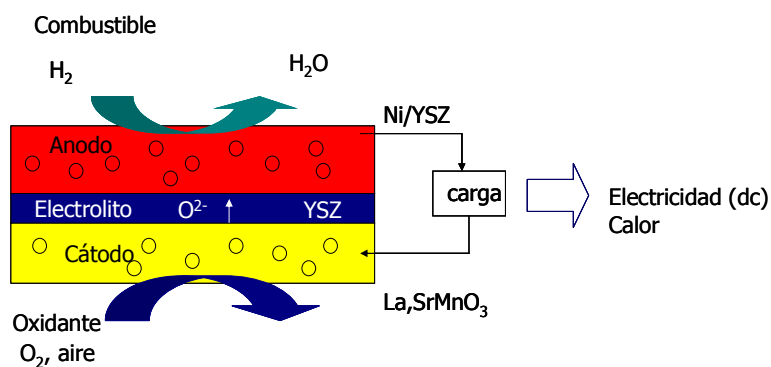
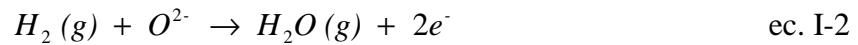


Figura I.1. Esquema de una pila de combustible de óxidos sólidos<sup>[1]</sup>.

La elección del material apropiado en cada uno de los componentes de la monocelda depende fundamentalmente de las reacciones químicas que vayan a tener lugar en él. Los electrolitos son óxidos conductores iónicos con un número de transporte,  $t_i$ , próximo a la unidad. El cátodo es típicamente un óxido con capacidad para catalizar la reducción del oxígeno,



y para facilitar el transporte de las especies iónicas generadas ( $O^{2-}$ ) hasta el electrolito. Por el contrario, el ánodo tiene que ser un material con capacidad de catalizar la oxidación del hidrógeno,



En la actualidad una de las claves en la investigación de pilas de combustible es disminuir el sobrepotencial del sistema con el objetivo de aumentar la eficacia del mismo y rebajar su coste de operación. La diferencia entre el potencial teórico ideal ( $E_0$ ) y el potencial alcanzado por el sistema ( $V$ ) se debe a los procesos irreversibles que tienen lugar en la celda como son: pérdidas por activación de los electrodos, pérdidas óhmicas y pérdidas por polarización y difusión debido al transporte de masa. Por tanto, el potencial real de un sistema ( $V$ ) vendrá dado por:

$$V = E_0 - IR - \eta_c - \eta_a \quad \text{ec. I-3}$$

donde  $I$  es la intensidad de corriente,  $R$  es la resistencia de la celda y  $\eta_c$  y  $\eta_a$  son las pérdidas por polarización asociadas a los electrodos. La minimización de estas pérdidas es fundamental para la optimización de estos dispositivos.

### **I.1.1 Electrodos**

Con objeto de desarrollar SOFC comercialmente factibles, todavía es necesario aumentar la estabilidad de estos dispositivos y reducir costes. Estos problemas pueden ser parcialmente solventados disminuyendo su temperatura de operación por debajo de

500 – 800°C, siempre que en este intervalo de temperaturas intermedias (IT) se alcance una densidad de potencia elevada junto con una durabilidad suficiente. El progreso en este campo está íntimamente relacionado con la búsqueda de nuevos materiales que actúen como ánodos y cátodos con elevado poder catalítico en el rango de temperaturas IT y con la optimización de sus microestructuras. En la Tabla I.1 se muestran los requisitos que deben cumplir los electrodos así como los materiales más utilizados. La selección de los materiales que aparecen en la Tabla I.1 se ha limitado a las pilas de combustible que utilizan electrodos basados en  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  y  $\text{LaGaO}_3$  ya que son los únicos con los que se han encontrado aplicaciones prácticas como sistemas SOFC [4-8].

**Tabla I.1. Características de los materiales y requisitos que deben cumplir los electrodos en una pila de combustible de óxidos sólidos<sup>[9]</sup>.**

Electrodo	Función	Requisitos	Materiales
Cátodo	$\frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ -Transporte de gas -Transporte de electrones	-Conductividad electrónica de $120 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (T y P de operación). -Actividad electrocatalítica. -Elevada conducción iónica ( $0.1\text{-}0.01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). -Estabilidad en atmósfera oxidante. -Poroso (30-40%). -Baja resistencia eléctrica en la interfase. -Compatibilidad química con el electrolito. -Compatibilidad termomecánica con el electrolito y el material de interconexión.	-Manganitas: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) -Cobaltitas: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF) -Ferritas: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ (LSF)
Ánodo	$\text{H}_2 (\text{g}) + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 2\text{e}^-$ -Transporte de gas -Transporte de electrones	-Conductividad electrónica de $80\text{-}100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (T de operación). -Estabilidad en atmósfera reductora. -Actividad electrocatalítica. -Poroso (30-50%). -Baja resistencia eléctrica en la interfase. -Tolerancia al azufre. -Compatibilidad química y termomecánica con el electrolito.	-Cermets: Ni-YSZ

Los materiales seleccionados como **cátodos** poseen estructura tipo perovskita y sus características principales son las siguientes:

- *Manganitas:*

Las manganitas tipo perovskita  $(\text{Ln,A})\text{MnO}_{3\pm\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$  o  $\text{Y}$ ;  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$ ) y sus derivados poseen una elevada conductividad electrónica, una importante



actividad electrocatalítica en la reducción del oxígeno entre 700- 800 °C y unos coeficientes de expansión térmica moderados compatibles con electrolitos típicos como la zircona estabilizada con itria (YSZ)<sup>[5, 7, 8, 10-13]</sup>. Dentro de este grupo destacan las manganitas de lantano y estroncio (LSM) ya que a pesar de tener una conductividad total menor que sus análogas con cobalto poseen una mayor estabilidad térmica. Por esta razón las LSMs y sus compuestos derivados son considerados los materiales catódicos más utilizados en sistemas SOFC que trabajen a temperaturas entre 800 -1000 °C.<sup>[8, 10, 12-19]</sup>

- *Ferritas:*

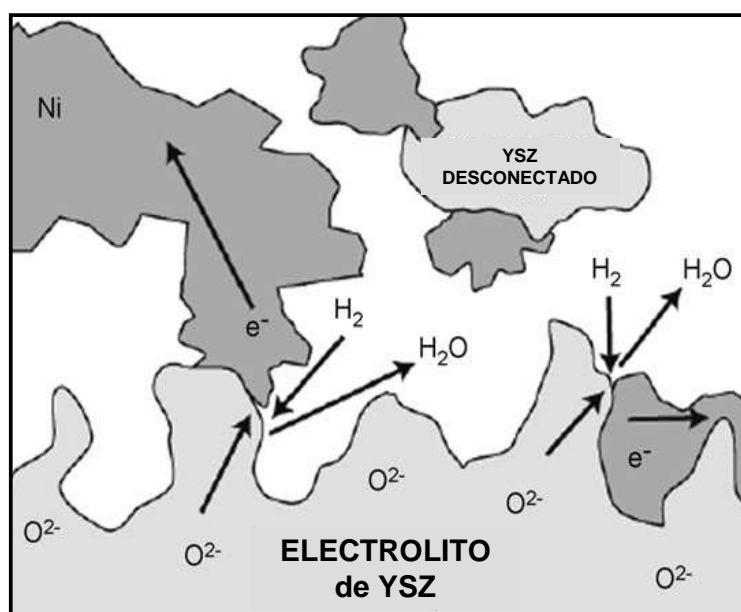
El número de fases oxídicas que contienen hierro,  $(\text{Ln,A})\text{FeO}_{3\pm\delta}$ , estables en condiciones catódicas en un sistema SOFC y que además poseen una importante conducción electrónica o mixta, son mayores que el conjunto de sistemas base manganita. Sin embargo, el transporte electrónico dentro de estos sistemas se ve limitado debido a sus restricciones estructurales y a sus defectos químicos característicos<sup>[5, 11, 20-32]</sup>. Dentro de las ferritas no dopadas, la perovskita  $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  es la que alcanza mayores valores de conductividad que llegan a su máximo cuando  $\text{Ln} = \text{La}$  y  $x \approx 0.5$ . En la mayoría de los casos es necesario dopar la fase (sustituyendo Fe) para alcanzar valores de conductividad superiores a  $10\text{-}30 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a temperaturas en torno a  $450^\circ\text{C}$ <sup>[23, 24, 32, 33]</sup>.

- *Cobaltitas:*

Las perovskitas basadas en cobaltitas de tierras raras ( $\text{LnCoO}_{3\pm\delta}$  donde  $\text{Ln} = \text{La}$ , Y, Sm, etc.) dopadas con estroncio se consideran buenos candidatos a cátodos ya que son capaces de reducir la temperatura de operación del sistema por debajo de  $800^\circ\text{C}$ . En comparación con los materiales basados en ferritas, las cobaltitas con estructura tipo perovskita poseen propiedades catódicas y de transporte considerablemente mejores, aunque son materiales con coeficientes de expansión térmica y química elevados.<sup>[5, 14, 34-45]</sup>

Los **ánodos** utilizados en pilas de combustible de óxido sólido están basados en materiales porosos compuestos por un metal y una cerámica conductora de iones oxígeno (cermet) como la zircona estabilizada con itria (YSZ)<sup>[6-8, 10, 12, 13, 26, 46-48]</sup>, y óxidos de cerio dopado ( $\text{CeO}_2$ )<sup>[49, 50]</sup>. De entre todos ellos los cermet más utilizados

como ánodos en sistemas SOFCs son los formados por YSZ y Ni. El Ni es un buen conductor electrónico y un excelente electro- catalizador en la reacción de oxidación del  $H_2$ <sup>[51, 52]</sup>. El Ni metálico puro tiene un coeficiente de expansión térmica medio ( $\alpha$ ) de 16.9 ppm  $K^{-1}$  entre 50-1000°C mientras el de la YSZ en el mismo intervalo de temperaturas es 10.5 ppm  $K^{-1}$ ,<sup>[53]</sup>. El hecho de que la matriz del ánodo y del electrolito sea la misma mejora la compatibilidad entre sus coeficientes de expansión térmica. Además, las partículas de YSZ proporcionan una red conductora de iones oxígeno en el ánodo. De esta manera, se crea en el ánodo una extensa región denominada punto triple TBP (Triple Boundary Point) donde el electrodo, el electrolito y el gas reactante ( $H_2$ ) están en contacto, Figura I.2)<sup>[54]</sup>. La microestructura óptima para un ánodo es aquella en la que la región TPB sea lo más extensa posible y donde además las fases YSZ y Ni este conectadas. La región activa de un ánodo funcional tiene que ser de aproximadamente 5-10  $\mu m$ .



**Figura I.2. Esquema de un ánodo de Ni-YSZ donde se pueden observar tanto la frontera triple (TPB) como los puntos donde no existe conexión<sup>[54]</sup>.**

Las propiedades eléctricas del ánodo están controladas por el contenido en Ni. El punto de percolación del Ni para la máxima conducción se alcanza con un contenido de ~30% vol<sup>[52]</sup>. Sin embargo, la conductividad depende de otros factores como son la porosidad y el tamaño de poro de la fase oxídica así como de la distribución de tamaños y del tamaño de los polvos de NiO y de YSZ.

Habitualmente, los ánodos de Ni/ YSZ se obtienen a partir de polvos de NiO e YSZ comerciales que son homogeneizados mediante mezcla mecánica y molienda. A continuación, la mezcla NiO/YSZ se deposita sobre un electrolito de YSZ y se sinteriza para obtener un electrodo de Ni/YSZ poroso<sup>[52]</sup>. La funcionalidad y las elevadas prestaciones exigidas a estos sistemas se alcanzan mediante el diseño de su microestructura además del de su composición, lo cual requiere un minucioso control no sólo de los diferentes materiales que la forman, sino también de las sucesivas etapas de procesamiento, especialmente de las de conformado y sinterización<sup>[55]</sup>.

## I.1.2 Electrolito

El electrolito dentro de una pila de combustible de óxido sólido es otra de las piezas claves junto con el ánodo y el cátodo. En la búsqueda de nuevos electrolitos con alta conductividad iónica, parámetros tales como la tenacidad, coeficiente de expansión térmica, estabilidad química con respecto a los otros componentes de la monocelda, o el coste de los materiales no deben ser ignoradas si han de ser de uso práctico en dispositivos comerciales.

Un electrolito en un sistema SOFC debe tener las siguientes características:

- Conductividad eléctrica únicamente iónica de  $0.1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  a la temperatura de operación.
- Densidad relativa del material sinterizado (pr) > 97%.
- Tenacidad de al menos  $4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  a temperatura ambiente.
- Resistencia al choque térmico.
- Resistencia a la fractura (50 MPa a la temperatura de operación).
- Dilatación térmica e interfases Electrodo- Electrolito compatibles.

En la actualidad, los materiales que cumplen todos o la mayoría de estos requerimientos como electrolitos en SOFC son los siguientes:

- *Ceria estabilizada:*

Al igual que la circonita, la ceria posee estructura de fluorita y es uno de los materiales más utilizados como electrolitos en pilas de combustible de óxido sólido. La ceria tiene una conductividad más elevada que la circonita y menor resistencia de polarización<sup>[56]</sup>. Sin embargo, este material presenta conductividad electrónica a presiones de oxígeno bajas<sup>[56]</sup>. De la misma forma que ocurría con la circonita, en el caso

de la ceria las propiedades eléctricas también pueden ser mejoradas mediante el dopado. En este caso, los iones utilizados como dopantes son el gadolinio ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ , CGO) y el samario ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_2$ )<sup>[57]</sup>. Las conductividades alcanzadas en ambos casos son superiores a las que presenta la YSZ en el rango de temperaturas de interés en pilas de combustible de óxido sólido<sup>[58]</sup>.

- *Galato de Lantano dopado con Sr y Magnesio:*

Recientemente se ha descubierto otro electrolito sólido basado en la perovskita de  $\text{LaGaO}_3$  dopada con estroncio y magnesio,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$  (LSGM). La conductividad de este material es un orden superior a la de YSZ y ScSZ y un orden de magnitud inferior a la de CGO a bajas temperaturas. Sin embargo, la presencia de óxido de galio, que es un precursor excesivamente caro, y la formación de fases secundarias aislantes durante su preparación, hacen poco viable la utilización de estos materiales en pilas de combustible.

- *Circona estabilizada:*

El material más utilizado como electrolito en pilas de combustible de óxidos sólidos y uno de los materiales estudiados en esta Tesis Doctoral, es la circona estabilizada con 8-10 moles % de itria (YSZ)<sup>[7, 59]</sup>. La itria adicionada tiene una doble función: estabilizar la fase cúbica fluorita e incrementar la concentración de vacantes de oxígeno. La conductividad de la YSZ aumenta con la adición de itria hasta 8 moles %, a partir de este valor, el aumento de la concentración de itria en la red hace que la conductividad disminuya<sup>[60]</sup>. La disminución de la conductividad es debido a la asociación de defectos puntuales que provocan una reducción en la movilidad de los iones y por tanto una disminución de la conductividad. Este material cumple adecuadamente con los requisitos eléctricos exigidos, tiene una tenacidad relativamente baja de  $2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , y baja resistencia al choque térmico.

Como se ha comentado en la presentación de esta Tesis, la investigación en nuevos conductores iónicos basados en circona estabilizada ha alcanzado un nivel de madurez tal, que la mayoría de estudios se concentran principalmente en la mejora de la conductividad a través del control de su síntesis y procesamiento, así como también, en la disminución de su espesor y microestructura una vez conformada como película<sup>[61]</sup>. Puesto que cualquier reducción en la temperatura de operación de la pila, mediante el

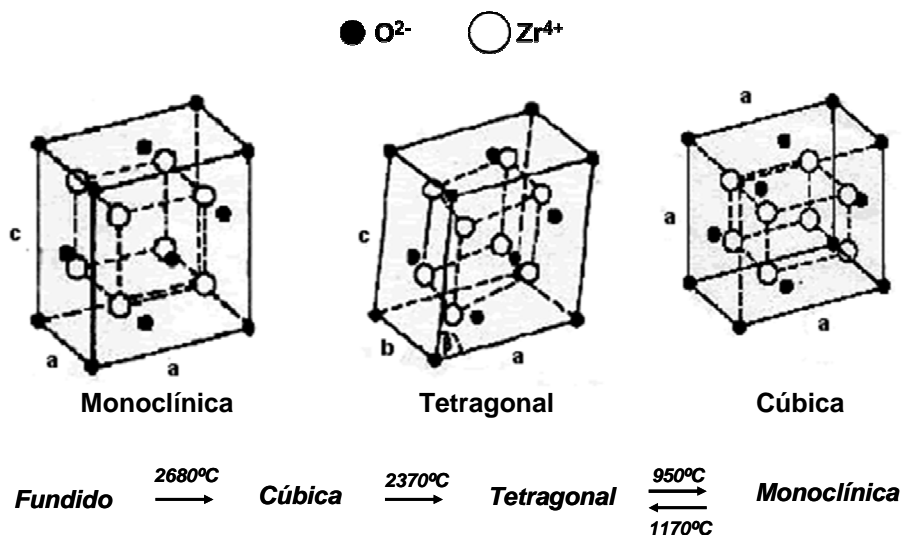
incremento de la conductividad del electrolito y/o disminución de su espesor, tiene un efecto considerable en la selección de materiales y en el tiempo de operación de estos sistemas. Actualmente se está investigando la utilización de materiales de circona estabilizados con escandia (ScSZ). Este electrolito muestra mayor conductividad iónica que la YSZ en el rango de temperaturas de interés de las SOFC. La mayor conductividad de la ScSZ se atribuye a que la diferencia de tamaños entre el  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Sc}^{3+}$  es menor que la diferencia de tamaños entre  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  que conduce a una energía de asociación de defectos más pequeña y en consecuencia la movilidad y la conductividad son mayores.<sup>[60]</sup> Además, las monoceldas que utilizan  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  como electrolito producen una elevada densidad de corriente ( $1 \text{ Wcm}^{-2}$  a  $880^\circ\text{C}$ ). El contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  como dopante de  $\text{ZrO}_2$  está limitado a 8 moles %, ya que por encima de esta concentración aparece la fase romboédrica que tiene una conductividad menor que la fase cúbica. Por otro lado, es conocido que la circona estabilizada con escandia no es estable en el rango de temperaturas de operación de la pila. En este sentido, el dopado heterogéneo es un método adecuado para mejorar las propiedades de los materiales de electrolito, tales como el incremento de su conductividad iónica, estabilidad química y estabilidad térmica, para suprimir la degradación de su conductividad, favorecer su tenacidad o reducir costes. Las adiciones de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  mejoran la estabilidad de la circona estabilizada con escandia. Un 1% molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  es suficiente para eliminar la fase secundaria de simetría romboédrica  $\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$  y elevar los valores de conductividad iónica y su estabilidad química. Está descrito en la bibliografía que composiciones en el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$  (ScYZ) con 1-10 % molar de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y 1-10 % molar de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  exhiben altas conductividades iónicas ( $\sim 6 \text{ Sm}^{-1}$  a  $800^\circ\text{C}$  en aire) y una buena estabilidad química durante largos períodos de tiempo a alta temperatura<sup>[62]</sup>, por lo que se ha elegido una composición de este sistema para su estudio en esta memoria.

## I.2 $\text{ZrO}_2$ cúbica

El óxido de circonio  $\text{ZrO}_2$ , circona, es un material cerámico que posee propiedades muy interesantes entre las que destacan: su dureza, su módulo elástico, un bajo coeficiente de fricción, y gran estabilidad química y térmica<sup>[63]</sup>. Además, posee una tenacidad alta comparada con otros materiales cerámicos. Estas propiedades hacen que la circona sea un material cerámico a tener en cuenta en un gran número de aplicaciones

como: materiales refractarios, recubrimientos para barreras térmicas, en materiales cerámicos reforzados, piezoeléctricos, electrolitos, etc <sup>[63, 64]</sup>.

La circona pura presenta tres fases polimórficas bien definidas en función de la temperatura: monoclinica (m), tetragonal (t) y cúbica (c).



**Figura I.3.** Estructura cristalográfica de las fases monoclinica, tetragonal y cúbica de la circona y secuencia de transformación entre ellas en función de la temperatura a presión atmosférica.

La fase monoclinica, estable por debajo de  $1170^{\circ}C$ , posee una estructura cristalográfica donde los cationes ( $Zr^{4+}$ ) están situados en planos paralelos al (001) y separados por los planos de aniones ( $O^{2-}$ ). Cada ión de circonio está rodeado por siete iones de oxígeno, de tal forma que está coordinado triangularmente con los iones de oxígeno de un plano  $O_I$ , y tetraédricamente con los iones de oxígeno de un segundo plano  $O_{II}$ . Esta estructura presenta generalmente maclas como resultado de los cambios de forma y de volumen (3-5%) originados por la transformación martensítica de la fase tetragonal<sup>[65]</sup>. La fase tetragonal es estable para temperaturas intermedias (de  $1200$  a  $2370^{\circ}C$ ). En esta estructura cada ión  $Zr^{4+}$  está rodeado por ocho iones de oxígeno, cuatro de ellos a una distancia de  $2.455 \text{ \AA}$  y los otros cuatro a una distancia de  $2.065 \text{ \AA}$ <sup>[65]</sup>. Por último, la fase cúbica o de alta temperatura es estable a temperaturas elevadas (de  $2370^{\circ}C$  hasta la temperatura de fusión  $\sim 2680^{\circ}C$ ) con una estructura cúbica tipo fluorita. Cada ión  $Zr^{4+}$  está coordinado con ocho iones de oxígeno equidistantes y cada ión  $O^{2-}$  está coordinado tetraédricamente con cuatro iones de circonio, similar a una

estructura tipo fluorita con los iones circonio formando una subred cúbica centrada en las caras y los iones oxígeno formando una subred cúbica simple.

Las fases de alta temperatura tetragonal y cúbica pueden ser retenidas a temperaturas más bajas, o incluso ambiente, dopando a la circona con otros óxidos, generalmente de metales divalentes ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) o trivalentes ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ), que formen soluciones sólidas con ella<sup>[66]</sup>. Los nuevos cationes metálicos reemplazan al catión  $\text{Zr}^{4+}$  y por su menor valencia generan vacantes en la subred de oxígeno, que son las responsables de la conducción iónica a alta temperatura como se muestra en la Figura I.4. El rango de composiciones para la estabilización de las fases tetragonal y/o cúbica es estrecho y depende de la temperatura y del dopante<sup>[66]</sup>.

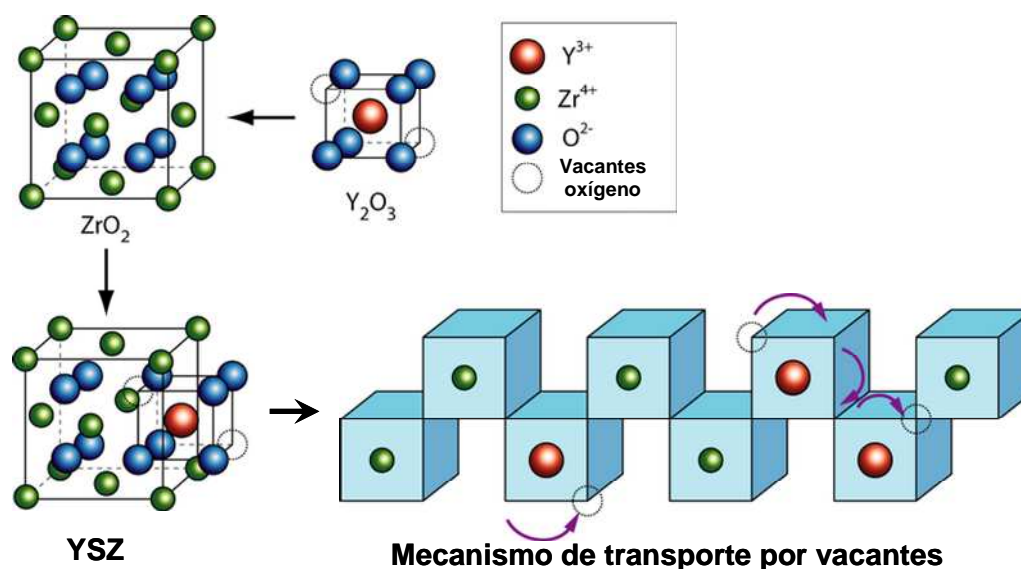
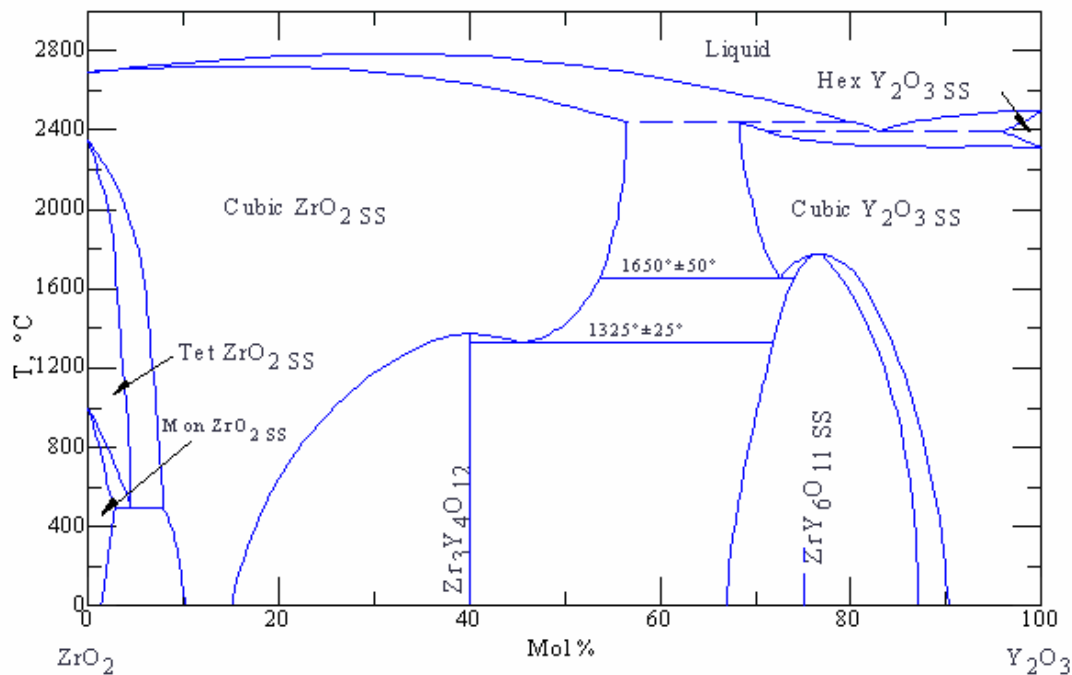


Figura I.4. Mecanismo de transporte por vacantes de oxígeno en la estructura de la circona estabilizada con itria (YSZ) <sup>[66]</sup>.

Los óxidos aliovalentes investigados hasta el momento para estabilizar la fase cúbica de la circona han sido óxidos alcalinotérreos y óxidos de tierras raras. Sin embargo, los estudios realizados han demostrado que los elementos alcalinotérreos no son los dopantes más adecuados ya que proporcionan una baja conductividad iónica y no cuentan con buenas propiedades mecánicas<sup>[66-68]</sup>. Hoy en día, los óxidos más utilizados para estabilizar la fase cúbica de la  $\text{ZrO}_2$  a baja temperatura son el  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y el  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  por sus buenas propiedades como conductores iónicos<sup>[60]</sup>. En la Figura I.5 se muestra el diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ <sup>[69]</sup>. Para altas temperaturas se encuentran tres regiones en función de la composición: a bajas

concentraciones de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  se estabiliza la fase tetragonal; a concentraciones intermedias aparece una mezcla de las fases tetragonal y cúbica, y a concentraciones más altas se retiene la fase cúbica. A temperatura ambiente, la fase estable no es la fase tetragonal sino la monoclinica. De acuerdo con el diagrama de equilibrio de fases (Figura I.5), los materiales con una concentración de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  entre 3-8 % molar no son homogéneos en composición ya que presentan una mezcla de fases monoclinica y tetragonal con porcentajes y composiciones que pueden determinarse de acuerdo con la regla de la palanca. Cuando la concentración de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  es  $\geq$  de 8% molar la fase cúbica es estable a cualquier temperatura. A este compuesto se le conoce como YSZ, del término anglosajón “*yttria stabilized zirconia*” y su estructura se muestra en la Figura I.4



**Figura I.5. Diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [69].**

La circona estabilizada con escandia es el material basado en circona con mayor conductividad iónica conocido hasta el momento [4, 59, 70]. Sin embargo, es difícil mantener la alta conductividad en todo el rango de temperaturas de trabajo de una pila SOFC [71] como se observa en la Figura I.6 donde se muestra el diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  [72].



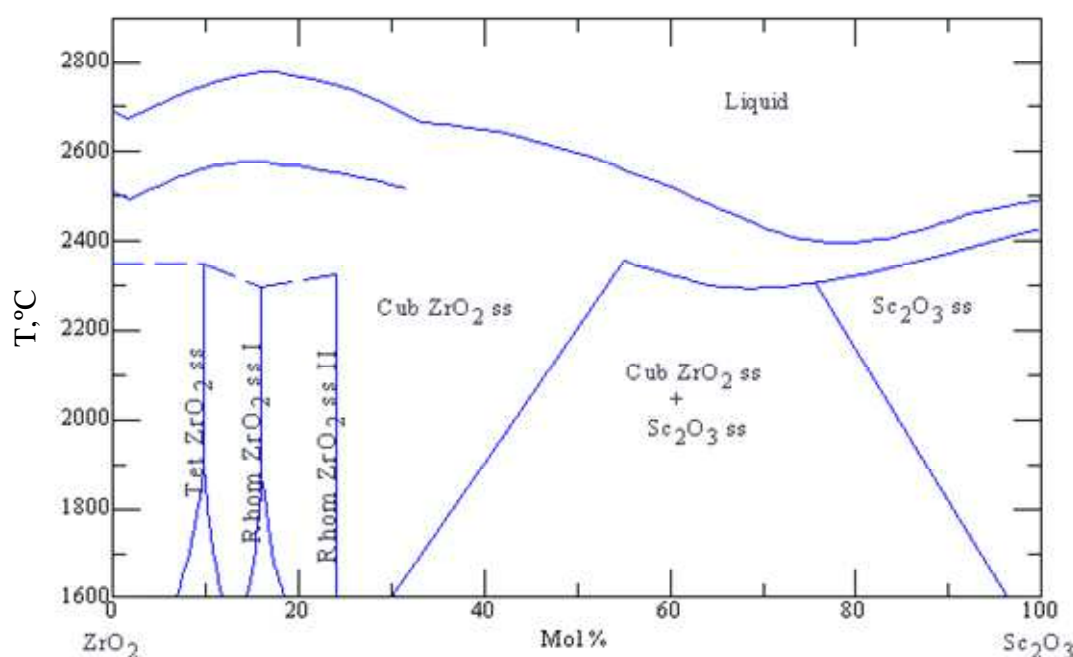


Figura I.6. Diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ <sup>[72]</sup>.

Distintos autores coinciden en que la concentración óptima de dopante debe de ser aquella que genere la mínima energía de activación para generar vacantes dentro de la estructura cristalina (alrededor de 0.8 eV) y la máxima conductividad iónica<sup>[70]</sup>. El máximo en la conductividad coincide aproximadamente con la mínima concentración de dopante necesario para estabilizar la fase cúbica<sup>[67, 73, 74]</sup>. Para concentraciones muy bajas de dopante, las vacantes introducidas pueden considerarse dispersas, y producirán un incremento monótono en la conductividad al aumentar la concentración de dopante. A bajas temperaturas la concentración de vacantes libres es menor que a altas temperaturas. A medida que aumenta la concentración de vacantes, la probabilidad de encontrar vacantes cercanas, así como iones dopantes vecinos, aumenta considerablemente, de modo que la interacción electrostática que ligaría una vacante que se difunda por el cristal a los iones dopantes aparecerá apantallada por la nube de carga generada por el resto de las cargas no compensadas. De este modo la energía de activación para generar vacantes libres disminuirá, disminuyendo en la misma medida la energía de activación para la conductividad. Consecuentemente aumentará la conductividad. Para concentraciones de vacantes aún mayores, nuevas interacciones entre defectos deben empezar a jugar un papel, aumentando la energía de activación y disminuyendo la conductividad. Las técnicas más modernas de caracterización que permiten obtener información de los entornos locales de los iones (espectroscopías

ópticas, EXAFS, etc.), y los métodos cada vez más potentes de simulación, han permitido establecer que el parámetro más importante que determina la conductividad iónica es la deformación elástica de la red producida por diferencias entre los radios iónicos del catión dopante y el  $\text{Zr}^{4+}$ , [67, 73, 74]. En la Tabla I.2 se muestran los valores de los radios iónicos para algunos cationes trivalentes que han sido utilizados para estabilizar la circona y de los cuales existen datos de conductividad en la literatura<sup>[75]</sup>. Como se observa en la Tabla I.2, la menor diferencia de radios iónicos entre el  $\text{Zr}^{4+}$  y los cationes dopantes se da con el  $\text{Sc}^{3+}$ , y de hecho es el dopante que origina una mayor conductividad<sup>[76, 77]</sup>. Sin embargo, el coste de la escandia es bastante mayor que el de la itria lo que limita su utilización como dopante y hace que no sea una elección comercialmente viable, aunque algunos autores apoyan que podría ser viable si su requerimiento se limita a la fabricación de capas delgadas<sup>[78]</sup>.

**Tabla I.2. Radios iónicos de cationes trivalentes de tierras raras para índice de coordinación VI en  $\text{\AA}$ <sup>[75]</sup>.**

$\text{Zr}^{4+}$	$\text{Sc}^{3+}$	$\text{Y}^{3+}$	$\text{La}^{3+}$	$\text{Nd}^{3+}$	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Eu}^{3+}$	$\text{Gd}^{3+}$	$\text{Dy}^{3+}$	$\text{Ho}^{3+}$	$\text{Er}^{3+}$	$\text{Yb}^{3+}$
0.80	0.81	0.93	1.15	1.08	1.04	1.12	1.02	0.99	0.97	0.96	0.94

Entre las soluciones sólidas binarias es la  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  con 8 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  la que ha ganado la batalla por su disponibilidad y buena conductividad iónica, que sin embargo limita la temperatura inferior a la que puede operar la celda de combustible (en torno a 900 °C en pilas soportadas en el electrolito, y en torno a 700 °C si el electrolito se fabrica en forma de capa delgada)<sup>[78]</sup>. La posibilidad de incrementar la conductividad iónica de los materiales cerámicos ha impulsado estudios en muy diversas direcciones. Disoluciones con estructura fluorita existen también en sistemas ternarios (por ejemplo  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$  o  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ), cuyo comportamiento eléctrico ha sido explorado en algunos casos, con la idea de que aumentando el desorden en la subred catiónica se disminuya la probabilidad de formar dominios cuando aumenta la concentración de vacantes. Sin embargo, se ha observado que el sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  tiene una conductividad iónica menor y unas propiedades mecánicas peores que el sistema binario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ <sup>[79, 80]</sup>. En general, se observa que es el ajuste entre radios iónicos entre dopantes y huésped es el que va a determinar si existe o no una mejora en la conductividad de la disolución sólida. En este sentido, el estudio del sistema ternario circona estabilizada con escandia y con itria ( $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ), cuyo diagrama de

fases no ha sido estudiado, es de gran interés desde el punto de vista científico-tecnológico con el objetivo de estabilizar la fase cúbica, mejorar la conductividad iónica y las propiedades mecánicas del material con el menor coste posible. El sistema  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  estabilizado con 8-9% molar de dopante fue estudiado por Bawdal y col.<sup>[70, 73]</sup> Las muestras fueron preparadas por el método de coprecipitación y sinterizadas a 1500 y a 1750 °C<sup>[70, 73]</sup>. El análisis de los difractogramas de rayos X de las muestras sinterizadas reveló la presencia de dos fases: cúbica y tetragonal. Los valores de conductividad de las composiciones ternarias estudiadas se encontraban entre la conductividad de los sistemas binarios  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  y  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , sin embargo, se observó que las muestras con composición ternaria no eran estables para largos tiempos de operación. Su conductividad decrecía con el tiempo cuando la temperatura se mantenía a 1000 °C<sup>[70, 73]</sup>. Irvine y Politova realizaron un estudio previo del sistema binario  $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  y observaron que la mayor conductividad y estabilidad frente al envejecimiento se obtenía cuando la  $\text{ZrO}_2$  se dopaba con 10-11% en moles de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ <sup>[81]</sup>. Por esta razón para optimizar la composición del sistema ternario  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  estudiaron la conductividad y la estabilidad térmica del sistema ternario para distintas concentraciones de dopante manteniendo constante la cantidad de dopante total ( $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Sc}_2\text{O}_3$ ) a 11% en moles<sup>[62]</sup>. Para ello prepararon por reacción en estado sólido muestras de composición  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x\text{-(Sc}_2\text{O}_3)_{(11-x)}\text{-(ZrO}_2)_{89}$  donde  $x$  varía desde 0 hasta 11. El resultado de este estudio puso de manifiesto que el dopado con 2 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  es el que exhibe mayor conductividad ( $0.0589 \text{ Scm}^{-1}$  a  $T=800 \text{ °C}$ ) en aire. Los análisis de rayos X llevados a cabo sobre la muestra sinterizada indican que la única fase cristalográfica presente para esta composición es la fase cúbica. Esta composición muestra también una elevada estabilidad frente a la temperatura durante largos periodos de tiempo ya que tan solo se observó una pequeña disminución en la conductividad (7.3%) tras operar a 800 °C durante 1500h. Esta disminución se justifica por un aumento en la resistencia en borde de grano y en resistencia masiva del material<sup>[62]</sup>.

## **I.2.1 Síntesis hidrotermal de polvos nanocristalinos basados en $\text{ZrO}_2$**

Como se ha indicado en el apartado anterior, las buenas propiedades mecánicas y conductoras de los materiales basados en  $\text{ZrO}_2$  así como su gran estabilidad termoquímica, han permitido desarrollar diversos materiales con aplicaciones estructurales y funcionales<sup>[63]</sup>. La microestructura de un material cerámico depende de cómo de homogénea sea la microestructura del material en verde que a su vez depende de las propiedades de los polvos de partida, del método de compactación y del tratamiento térmico utilizado. Las propiedades de los polvos de partida están en gran parte determinadas por el método de síntesis utilizado. La obtención de polvos nanocristalinos basados en óxido de circonio se ha llevado a cabo utilizando diferentes métodos de síntesis. Sin embargo, los métodos sintéticos conocidos como métodos por vía húmeda entre los que se encuentran la coprecipitación, el método sol-gel, la síntesis crioquímica, la síntesis hidrotermal, etc., son sin duda, los más utilizados<sup>[82, 83]</sup>.

El término hidrotermal proviene de la ciencia de materiales del área de geología y se utiliza para describir el proceso que tiene lugar en la naturaleza mediante el cual se produce la formación de nuevos materiales bajo la acción del agua a altas temperaturas y a elevadas presiones. Por lo tanto, el proceso que tiene lugar en condiciones hidrotermales está controlado por la temperatura, la presión, el pH y el potencial redox del medio y por la actividad de los componentes que depende de la disociación y de la permeabilidad dieléctrica del agua<sup>[84]</sup>.

Los polvos obtenidos por síntesis hidrotermal se asemejan a los polvos conocidos como ideales puesto que ambos comparten las siguientes características: alto control del proceso de producción, propiedades reproducibles, composición homogénea, tamaño de partícula menor de  $1\mu\text{m}$  con una distribución de tamaño homogénea, alta cristalinidad, mínimo número de defectos y tensiones, morfología esférica, forman aglomerados débiles<sup>[85]</sup>. La variación de la temperatura, la presión, el tiempo y la composición química de la mezcla de precursores permite controlar la obtención de polvos monodispersos con un tamaño de partícula definido y una estructura cristalina determinada<sup>[83, 86]</sup>. Una de las principales ventajas que ofrece este método es la obtención de óxidos puros con composiciones complejas<sup>[87]</sup>. Por lo tanto, en el trabajo de esta Tesis se ha seleccionado este método para la síntesis de nanopartículas de los

sistemas binarios de circona dopada con itria y circona dopada con escandia, así como del sistema ternario de circona dopada con itria y con escandia. A continuación, se describirá de forma más exhaustiva los distintos métodos de síntesis hidrotermal que han sido utilizados para la obtención de dichos óxidos de circonio.

### I.2.1.1 Métodos de síntesis hidrotermal

La síntesis de polvos ideales basados en óxidos de circonio utilizando condiciones hidrotermales partiendo de disoluciones, suspensiones o geles, se ha llevado a cabo por diferentes métodos. Estos métodos se diferencian en los parámetros del proceso y en consecuencia, en las propiedades del polvo sintetizado. A continuación, se procederá a revisar los distintos métodos hidrotermales utilizados hasta el momento en la síntesis de polvos nanoparticulados basados en óxido de circonio.

#### - *Descomposición Hidrotermal:*

Este método hidrotermal ha sido utilizado tradicionalmente para la preparación de polvos puros y aleaciones de óxido de circonio a partir de circonio elemental<sup>[84, 85]</sup>. Actualmente, las investigaciones basadas en este método apuestan por una hidrólisis en medio ácido puesto que está más relacionada con la descomposición hidrotermal propiamente dicha. Los precursores del proceso son disoluciones acuosas de acetato de circonilo  $\text{ZrO}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ <sup>[88-91]</sup>, nitrato de circonilo  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[83, 85-92]</sup> o cloruro de circonilo  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ <sup>[92-95]</sup>. El proceso se lleva a cabo en medio ácido a pH~1-2.

Las reacciones en las que se utiliza acetato de circonilo como precursor se han realizado a temperaturas entre 210-260 °C durante tiempos de reacción entre 6min y 40h. Cuando la síntesis se lleva a cabo en agua, se obtienen partículas esféricas de circona monoclinica (m) con tamaños medios de partícula entre 6-14nm<sup>[88, 93]</sup> y 20-60nm<sup>[90]</sup>. Sin embargo, cuando la reacción se realiza utilizando como medio de reacción ácido fosfórico o ácidos orgánicos, se obtienen partículas con forma elipsoidal que contienen circona monoclinica y circona tetragonal (t)<sup>[91]</sup>. Cuando las sales metálicas de partida son cloruro o nitrato de circonilo y son sometidas a condiciones hidrotermales entre 150-250 °C durante tiempos entre 6min y 24h, se obtienen partículas de circona monoclinica con formas de partícula diferentes en función de la concentración. Si las concentraciones de las sales precursoras son diluidas, se obtienen partículas esféricas con tamaños entre 4-10 nm<sup>[94]</sup>. Por el contrario, si se parte de disoluciones concentradas

(0.25-0.50 M) se obtienen partículas aciculares cuyo tamaño de partícula aumenta desde 5 nm/ 10 nm (grosor / longitud) hasta 7 nm/ 26 nm (grosor / longitud) al extremar las condiciones de síntesis<sup>[92]</sup>.

- *Cristalización hidrotermal a baja temperatura:*

Este método se caracteriza por ser simple y relativamente económico para sintetizar polvos de  $\text{ZrO}_2$  puro<sup>[96-102]</sup> y de disoluciones sólidas de óxido de circonio como  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ <sup>[103-108]</sup>,  $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ <sup>[109]</sup>,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ <sup>[110, 111]</sup>,  $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ <sup>[112]</sup>. En este método se parte de la mezcla de geles, por lo tanto, es necesario utilizar disoluciones de mineralizadores como NaOH, KOH y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para generarlos a partir de la mezcla de sales metálicas precursoras. Las investigaciones realizadas hasta el momento en la síntesis de  $\text{ZrO}_2$  puro indican que es un método que transcurre mediante procesos de precipitación/ cristalización permitiendo la obtención de las tres fases cristalográficas de la  $\text{ZrO}_2$ : monoclinica, tetragonal y cúbica<sup>[96]</sup>. La proporción de cada una de ellas en el producto de reacción depende de la velocidad del proceso<sup>[106]</sup>. La obtención de una fase determinada se puede conseguir utilizando aditivos orgánicos<sup>[113]</sup>. Dependiendo de la naturaleza química del aditivo y por tanto de la interacción con el circonio se puede obtener una proporción cuantitativa de una de las fases en el producto de síntesis. Esto es, en las mismas condiciones hidrotermales (240 °C durante 72 h) la adición de polialcoholes como el glicerol o la di- o trietanolamina, que son susceptibles de formar complejos quelatos con el Zr dan lugar a partículas esféricas de fase tetragonal con un tamaño primario de 8-10 nm. Sin embargo, la adición de haluros alquílicos favorece la síntesis de partículas con forma acicular de  $\text{ZrO}_2$  monoclinica con tamaño primario de partícula entre 20-40 nm<sup>[113]</sup>. Luego la interacción de los aditivos orgánicos con el Zr dirige la reacción de síntesis hacia partículas con una fase y un tamaño y forma de partícula determinado<sup>[113]</sup>. Además de los compuestos orgánicos, también se ha puesto de manifiesto la capacidad de los iones orgánicos para potenciar la síntesis de una fase respecto a las demás. Hsiao-Lan y col.<sup>[114]</sup> estudiaron la influencia del material del recipiente en el que se lleva a cabo la síntesis y observaron que en las mismas condiciones hidrotermales cuando el proceso se realizaba en un recipiente de vidrio se obtenía circonia tetragonal, mientras que si se utilizaba un autoclave de teflón el producto obtenido eran partículas de circonia monoclinica. De este estudio se concluye que la fase de la circonia cristalizada bajo condiciones hidrotermales podría estar influenciada por la mezcla de Si / Na procedentes del recipiente de vidrio donde se

llevó a cabo la síntesis<sup>[114]</sup>. Además de cómo método de síntesis, el método de cristalización en condiciones hidrotermales también se ha utilizado como método de dispersión. En este sentido, se ha logrado reducir el tamaño de partícula de  $\text{ZrO}_2$  desde 300-500 nm hasta 24-29 nm tratando hidrotermalmente las partículas submicrónicas en una disolución acuosa de NaOH a 120°C durante 70h<sup>[102]</sup>.

Como se ha comentado, la cristalización en condiciones hidrotermales también ha sido investigada para la obtención de polvos de  $\text{ZrO}_2$  dopados. Los estudios realizados en el sistema binario  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  han determinado que la probabilidad de formación de las distintas fases (m, t y c) depende de las condiciones de síntesis<sup>[115]</sup>, fundamentalmente del contenido de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y del tratamiento térmico utilizado, y de la concentración de mineralizador utilizado. En función del tratamiento térmico utilizado se puede variar la proporción de la fase cristalográfica mayoritaria en el producto final del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ : cuando la temperatura de reacción es de 200 °C<sup>[107, 108]</sup> se obtiene mayoritariamente  $\text{ZrO}_2\text{-t}$ , sin embargo, cuando el tratamiento hidrotermal se realiza a menor temperatura (100 °C durante 48h) el producto final contiene mayoritariamente  $\text{ZrO}_2\text{-c}$ <sup>[116]</sup>. Además, se ha determinado que con el aumento de la concentración de mineralizador la secuencia de formación de fase del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{ZrO}_2$  amorfa  $\rightarrow \text{ZrO}_2\text{-m} \rightarrow \text{ZrO}_2\text{-t} \rightarrow \text{ZrO}_2\text{-c}$ ) varía. Cuando el mineralizador se adiciona en bajas concentraciones se obtienen fases cristalinas de  $\text{ZrO}_2$  -m y  $\text{ZrO}_2$  -t con tamaños de partícula  $\sim 20$  nm y  $S_e = 45\text{-}72 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[103]</sup>. Sin embargo, cuando aumenta la concentración del mineralizador en la mezcla de partida, la cristalización es incompleta y se obtienen partículas de  $\text{ZrO}_2$  -c y  $\text{ZrO}_2$  -m con tamaños menores ( $\sim 15$  nm) y superficies específicas mayores ( $S_e = 90\text{-}132 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[105, 117]</sup>. Resultados muy similares fueron obtenidos para el sistema binario  $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ <sup>[109]</sup>. Sin embargo, los estudios realizados del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$  donde se sintetizaron polvos nanocristalinos de  $\text{ZrO}_2$  -c con trazas de  $\text{ZrO}_2$  -m formados por partículas esféricas ( $\sim 20\text{-}30$  nm) concluyeron, tras ensayar diferentes tratamientos térmicos (250-400 °C durante 0.4-4h), que la concentración de  $\text{ZrO}_2$  -m aumenta con el incremento de temperatura de reacción<sup>[112]</sup>.

- *Síntesis hidrotermal asistida por microondas:*

El método de tratamiento hidrotermal asistido por microondas ha sido propuesto para obtener partículas esféricas con una distribución de tamaño homogénea a partir de disoluciones concentradas de las sales precursoras. El método se basa en el aumento de la velocidad de hidrólisis<sup>[118]</sup> (varios órdenes de magnitud) en la síntesis de sistemas

tales como  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ <sup>[119-121]</sup>,  $\text{ZrO}_2\text{-Pr}_2\text{O}_3$ <sup>[122]</sup>,  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ <sup>[105]</sup>. Las principales ventajas que presenta este método de síntesis son el que el reactor alcanza rápidamente la temperatura de reacción y que la velocidad de cristalización es rápida<sup>[119]</sup>. Sin embargo, estudios comparativos entre la síntesis hidrotermal convencional y la síntesis hidrotermal asistida por microondas, llevados a cabo en la síntesis del sistema  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , han concluido que mediante la síntesis asistida por microondas se obtienen polvos menos homogéneos y que sus propiedades son menos reproducibles que en los polvos obtenidos por el método hidrotermal convencional<sup>[105, 121, 122]</sup>.

El proceso de hidrólisis en la síntesis hidrotermal asistida por microondas de materiales basados en  $\text{ZrO}_2$  transcurre a pH básico, por lo tanto, la mezcla de sales metálicas precursoras debe ser neutralizada con disoluciones mineralizadoras tales como NaOH, KOH, o,  $\text{K}_2\text{CO}_3\text{+KOH}$ <sup>[120-122]</sup>. El tratamiento hidrotermal aplicado bajo estas condiciones emplea temperaturas entre 125-250 °C y tiempos de reacción muy cortos que varían entre 5 min. y 2 h<sup>[105, 120-122]</sup>.

- *Síntesis hidrotermal asistida por ultrasonido:*

El método hidrotermal asistido por ultrasonido se caracteriza por generar centros de nucleación adicionales en las burbujas de cavitación, aumentar la velocidad de crecimiento de partícula y por romper los aglomerados de partículas generados durante la síntesis<sup>[97]</sup>. En la síntesis de óxidos basados en  $\text{ZrO}_2$ , habitualmente se utilizan condiciones hidrotermales con temperaturas 150-250 °C , tiempos de reacción que oscilan entre 10 min y 3 h y v de ultrasonido del orden 20 kHz<sup>[97]</sup>.

Estudios comparativos entre la síntesis hidrotermal convencional y la síntesis asistida por microondas para obtener polvos de  $\text{ZrO}_2$  -m y  $\text{ZrO}_2$  -t muestran que la proporción de fase cristalina es mayor cuando el tratamiento hidrotermal es asistido por ultrasonido. Los tamaños de partícula primaria así como las superficies específicas obtenidas en cada caso fueron similares, 10 nm y  $S_e = 250 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[97]</sup>. Comparando las propiedades físicas y químicas de polvos de  $\text{ZrO}_2$  obtenidos mediante síntesis hidrotermal convencional, asistida por microondas y síntesis asistida por ultrasonido se ha observado que en los dos últimos casos existe una aceleración sustancial del proceso de cristalización y un incremento de fase monoclinica de  $\text{ZrO}_2$  respecto a los resultados obtenidos en la síntesis hidrotermal convencional<sup>[97, 123]</sup>. Los estudios realizados al respecto concluyen que el aumento en la velocidad de las reacciones cuando se asisten



con microondas o con ultrasonido puede deberse al sobrecalentamiento local que se produce en el medio de reacción<sup>[97, 123]</sup>.

- *Síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas:*

Este método de síntesis consiste en mezclar la disolución acuosa de las sales precursoras de la reacción con agua supercrítica. Normalmente este tipo de reacciones se llevan a cabo en un reactor de flujo continuo (Figura I.7) ya que es más rápido y permite controlar mejor las condiciones experimentales que un reactor estanco<sup>[124]</sup>.

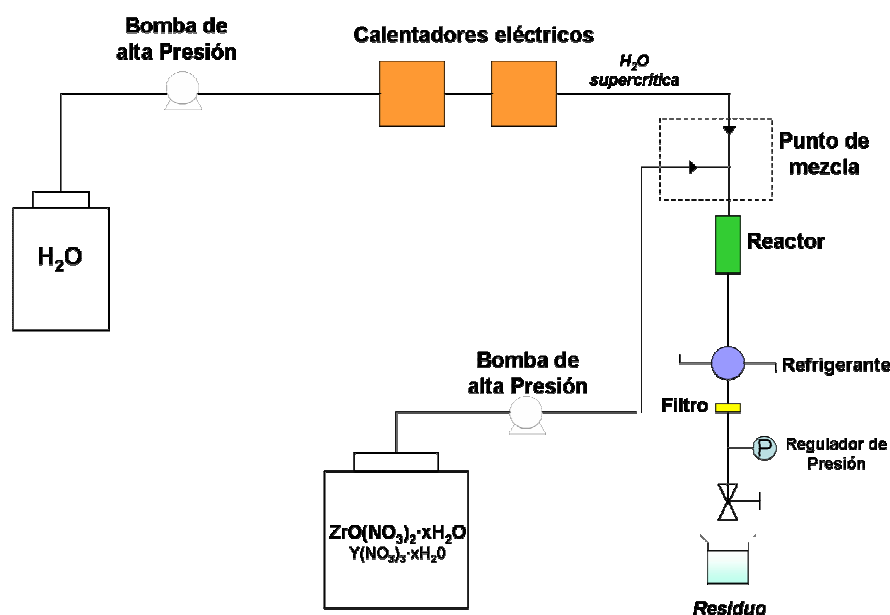
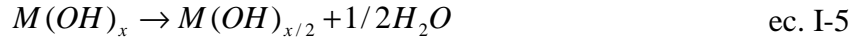
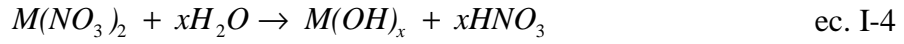


Figura I.7. Representación esquemática de un reactor de flujo continuo

La forma habitual de operar es la siguiente: se prepara la disolución acuosa de las sales metálicas precursoras, se presuriza y se calienta. La mezcla presurizada y el agua supercrítica se ponen en contacto en el punto de mezcla dónde alcanzan la temperatura de reacción y en estas condiciones se produce la reacción. El producto de reacción suspendido en el agua supercrítica abandona el reactor, se enfría hasta temperatura ambiente y se filtra.

Los estudios sobre síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas llevados a cabo por Adschiri y col.<sup>[125, 126]</sup> para la obtención de nanopartículas de óxidos metálicos les permitió postular el mecanismo mediante el cual en condiciones supercríticas el tamaño de partícula que se obtiene es nanométrico. Las dos reacciones que tienen lugar

en la formación de los óxidos metálicos a partir de las sales precursoras son la hidroxilación (ec. I-4) y la deshidratación (ec. I-5):



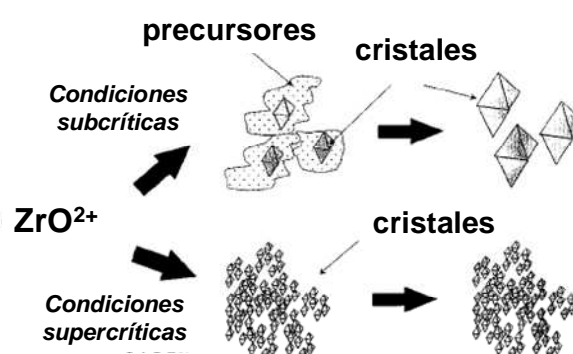
Cuando el agua se calienta por encima del punto crítico ( $T_c=374\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_c=22.1\text{ MPa}$ ) se produce el cambio de líquido polar a fluido con una constante dieléctrica ( $\sim 2$ ) y un pH más bajos<sup>[127]</sup>. En estas condiciones los compuestos orgánicos son solubles mientras que los inorgánicos no, por lo tanto, los polvos sintetizados son muy puros. Las reacciones hidrotermales en agua supercrítica transcurren más rápido que en condiciones subcríticas ya que, la disminución de la constante dieléctrica del agua provoca un aumento de la constante de velocidad de reacción,  $k$ , de acuerdo con la teoría de Born<sup>[127]</sup>:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\omega}{RT} \left( \frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \quad \text{ec. I-6}$$

donde  $\omega$  es una constante determinada por el sistema de reacción,  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del agua,  $k_0$  es la constante de reacción para  $\varepsilon_0$ ,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura en grados Kelvin. Por lo tanto, la reacción de hidroxilación de los metales y posterior deshidratación en condiciones supercríticas ocurren de forma muy rápida, antes de que se haya producido un crecimiento significativo de las partículas<sup>[128]</sup>. Por otro lado, en condiciones supercríticas la polaridad del agua disminuye y por tanto su capacidad como disolvente polar también se ve disminuida. Como consecuencia, intermedios de reacción que son solubles en agua en condiciones subcríticas no lo son en condiciones supercríticas<sup>[127]</sup>. De este modo, en condiciones supercríticas se alcanza un elevado grado de sobresaturación,  $\sigma$ , definida según la ecuación:

$$\sigma = \frac{S_0 - S}{S} \quad \text{ec. I-7}$$

donde  $S$  y  $S_0$  representan la solubilidad de los óxidos metálicos a la temperatura de reacción y la solubilidad de la sal metálica precursora al comienzo de la reacción, respectivamente. La sobresaturación es la fuerza que conduce a la precipitación, por lo tanto, cuanto mayor sea el grado de sobresaturación más rápido tendrá lugar el proceso de nucleación <sup>[126]</sup>. Los intermedios de reacción se consumen durante la etapa de nucleación de tal forma que al final del proceso se obtienen partículas de tamaño nanométrico <sup>[126]</sup>. Este proceso se resume en la Figura I.8 donde se muestra el esquema de mecanismo de formación de un óxido en condiciones subcríticas y supercríticas.



**Figura I.8. Esquema del mecanismo de formación de  $ZrO_2$  en condiciones subcríticas y supercríticas**<sup>[127]</sup>

Los estudios llevados a cabo sobre la síntesis de óxido de circonio en condiciones hidrotermales supercríticas (450 °C, 30 MPa) a partir de nitrato de circonilo indican que la estructura cristalográfica de  $ZrO_2$  depende del medio de reacción<sup>[129]</sup>. En medio ácido se obtiene  $ZrO_2$ -t mientras que en medio básico (NaOH) se obtiene  $ZrO_2$  amorfa que transforma a  $ZrO_2$  ortorrómbica cuando se trata térmicamente a 550 °C. El tamaño de partícula obtenido en ambos casos es de 5-6 nm. Cuando se utiliza como sal de partida acetato de circonilo y se trata a 380 °C el resultado es un polvo nanoparticulado que contiene un 78% de  $ZrO_2$ -t y un 22% de  $ZrO_2$ -m. Las partículas obtenidas son esféricas y tienen un tamaño primario de 4.2 nm<sup>[129]</sup>. Los resultados obtenidos en dicho trabajo determinaron que en general, al aumentar la temperatura y la presión aumenta la concentración de  $ZrO_2$ -m en el producto final. En ambos casos, la estabilización de la fase tetragonal se atribuye al efecto del tamaño<sup>[130]</sup>. La síntesis hidrotermal de  $ZrO_2$ -c en condiciones supercríticas ha sido estudiada por Adschiri y col.<sup>[125]</sup> partiendo de una disolución de  $ZrOCl_2$  como precursor metálico en condiciones

de  $P=30$  MPa y temperaturas entre 400 y 490 °C obtuvieron partículas esféricas y cristalinas de  $ZrO_2$ -c con tamaños de partícula de  $\sim 10$  nm. Estudios similares fueron realizados por Sue y col.<sup>[131]</sup>, utilizando como precursor metálico una disolución de  $ZrO(NO_3)_2$ , estudiaron la variación del tamaño de partícula, la cristalinidad y el factor de conversión en función de la solubilidad del óxido de circonio y la sobresaturación. Los ensayos se llevaron a cabo utilizando 30 MPa, 400 °C y concentraciones de  $ZrO(NO_3)_2$  entre 0.01 y 0.1 molL<sup>-1</sup>. Los resultados obtenidos del estudio determinaron que para obtener tamaños de partícula  $< 10$  nm es necesario alcanzar un factor de sobresaturación  $\sigma > 10^4$  a la temperatura de reacción. Los estudios referentes a la síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas de  $ZrO_2$  dopada son más bien escasos. El grupo de investigación de Cabanas y col.<sup>[124]</sup> han sido los únicos que, hasta el momento, han estudiado la síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas de materiales nanoparticulados de zircona dopada, en concreto del sistema binario de  $Ce_{(1-x)}Zr_xO_2$  ( $x= 0-1$ ). La síntesis se llevó en un reactor de flujo continuo en condiciones próximas al punto crítico del agua: 300 °C y 25 MPa. Como sales metálicas de partida se utilizaron disoluciones de nitrato de amonio y cerio,  $[NH_4]_2[Ce(NO_3)_6]$ , y acetato de circonilo. La concentración total de los metales en disolución (Ce+Zr) fue constante para todas las reacciones e igual a 0.21M. En función de la proporción Ce/Zr de partida se obtuvieron polvos nanoparticulados homogéneos y cristalinos de zircona cúbica o pseudocúbica con tamaños de partícula  $< 10$  nm y con  $S_e \sim 190$  m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

- *-Precipitación hidrotermal homogénea utilizando urea ( $CO(NH_2)_2$ ):*

Este método hidrotermal se caracteriza por sintetizar óxidos de circonio de composiciones complejas en los sistemas  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ <sup>[87, 132-135]</sup>,  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ -  $CeO_2$ <sup>[110, 111]</sup>,  $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$ <sup>[136]</sup> y  $ZrO_2$ - $Sc_2O_3$ <sup>[137-140]</sup>, a bajas temperaturas.

La síntesis de polvos del sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  puede transcurrir en una o en dos etapas. En el primer caso, la mezcla precursora formada por  $ZrOCl_2$ ,  $YCl_3$  y urea se calienta de forma continua hasta obtener polvos cristalinos  $ZrO_2$ -t (3% molar de  $Y_2O_3$ ) con tamaños de partícula que varían entre 11.6 nm<sup>[87]</sup> y 45 nm<sup>[132]</sup> dependiendo de la temperatura del tratamiento hidrotermal. En el segundo caso, el tratamiento térmico transcurre en dos etapas de temperatura constante: 80 y 180 °C. El tiempo de permanencia en cada etapa depende de la composición del polvo. Este método ha sido utilizado para la obtención de  $ZrO_2$ -c [ $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$ ] partiendo de una mezcla precursora de composición molar de  $ZrO^{2+}:Y^{3+}:urea$  de 0.85:0.15:4 con una

concentración catiónica igual a  $0.05 \text{ molL}^{-1}$ . Con un tratamiento térmico de  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}/6 \text{ h}$  seguidos de  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}/72 \text{ h}$  se obtuvieron partículas de  $\text{ZrO}_2$ -c con tamaños de  $11.2 \text{ nm}^{[141]}$ . Con objeto de obtener nanopartículas de YSZ débilmente aglomeradas, Xin y col.<sup>[134]</sup> realizaron un estudio comparando la síntesis de  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$  por tres métodos diferentes: la coprecipitación homogénea a alta temperatura, síntesis hidrotermal en medio alcalino (hidróxido amónico) y la precipitación hidrotermal homogénea utilizando un tratamiento térmico en dos etapas ( $85 \text{ }^{\circ}\text{C}/2 \text{ h}$  seguido de  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}/2 \text{ h}$ ) y urea, siendo la composición de la mezcla precursora  $\text{ZrO}^{2+}:\text{Y}^{3+}:\text{urea}$  de (1.00:0.18:15). Los resultados obtenidos en cuanto la fase obtenida y al tamaño medio de partícula fueron muy similares. En los tres casos se obtuvieron polvos nanocrystalinos de  $\text{ZrO}_2$ -c como fase mayoritaria junto con trazas de  $\text{ZrO}_2$ -t, con tamaños de partícula entre 5-7 nm.

La síntesis hidrotermal de nanopartículas débilmente aglomeradas de óxido de circonio dopadas con otros cationes se ha realizado utilizando el método de precipitación hidrotermal utilizando un tratamiento térmico con dos etapas. En estas condiciones se han obtenido polvos de  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x(\text{ZrO}_2)_{1-x}$  ( $x=0.02-0.2$ ) con  $S_e=109-151 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y polvos de  $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{ZrO}_2)_{0.96}$  y  $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$ . Se ha estudiado la dependencia de la transición de fase de  $\text{ZrO}_2\text{-m} \rightarrow \text{ZrO}_2\text{-t}$  con la temperatura a través de partículas de  $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{ZrO}_2)_{0.96}$  preparadas a partir de una mezcla de composición molar  $\text{ZrO}^{2+}:\text{Sc}^{3+}:\text{urea}$  de (0.923:0.077:4) con concentración catiónica de  $0.05 \text{ molL}^{-1}$ . Con un tratamiento térmico de  $80^{\circ}\text{C}/24\text{h}$  seguido de  $180^{\circ}\text{C}/48\text{h}$  se obtuvieron polvos nanoparticulados de  $\text{ZrO}_2\text{-t}$  y  $\text{ZrO}_2\text{-m}$  de  $10\text{nm}$  de tamaño de partícula primaria y  $137 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  de superficie específica<sup>[139]</sup>. Xu y Zhang<sup>[138]</sup> estudiaron la variación de la concentración de urea y de cationes frente a la obtención de fase monoclinica en la síntesis hidrotermal de 8ScSZ concluyendo, que la fracción de fase monoclinica y el tamaño cristalino aumentan al aumentar la concentración de urea de partida desde  $0.1$  hasta  $1.5 \text{ molL}^{-1}$  manteniendo la proporción  $\text{ZrO}^{2+}:\text{Sc}^{3+}:\text{urea}$  igual a 1:4. En este mismo trabajo, se estudió también la influencia de la concentración de cationes estableciendo, que la proporción de fase monoclinica aumenta al aumentar la concentración de los cationes de partida desde  $0.05$  hasta  $0.5 \text{ molL}^{-1}$  manteniendo la proporción catión: urea (1:4).

Además de estar implicada en el proceso hidrotermal, la urea es un reactivo utilizado con objeto de obtener partículas débilmente aglomeradas<sup>[87, 110, 111, 132, 135-140,</sup>

<sup>142-148]</sup> aunque hasta hoy su papel como dispersante no ha sido estudiado en profundidad.

La síntesis mediante precipitación homogénea utilizando urea y un tratamiento térmico en dos etapas (80 °C/ 24 h seguida de 180 °C/ 48 h) ha sido utilizado para obtener partículas de circonita cúbica en el sistema ternario  $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ ,  $(x=0-0.08)^{[142]}$ . Las partículas de circonita sintetizadas tienen elevada superficie específica con tamaños de partícula  $\sim 10\text{nm}$ . Con este estudio se ha demostrado que existe una dependencia entre la concentración molar del catión que actúa como dopante ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$ ) y el tamaño de partícula del producto final de tal forma que el parámetro de red y el tamaño de cristal disminuyen al aumentar el contenido de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  en la red de la circonita <sup>[142]</sup>.

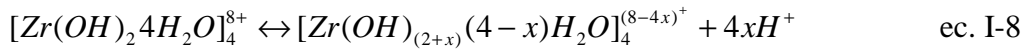
En la Tabla I.3 se muestran por un lado, las características de reacción en cuanto al tipo de dopante y sal metálica precursora, concentración de precursores (sal metálica y urea) y tratamiento térmico utilizado y por otro los resultados obtenidos en cuanto a fase cristalográfica y tamaño de partícula.

**Tabla I.3. Características de reacción y resultados obtenidos en la síntesis hidrotermal por precipitación homogénea utilizando urea**

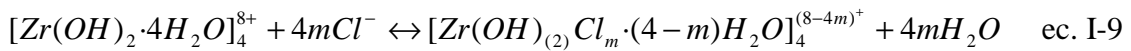
Ref.	DOPANTE(S)	CONDICIONES SÍNTESIS (concentración precursores, tratamiento térmico)		RESULTADOS (fases, tamaño de partícula)
[110]	Y <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> Cloruros	[Cationes]=0.25-1M [Urea]=0.31-0.42M	100°C/2-12h 200°C/2.5-12h	t-m, 5.26 nm
[111]	Y <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> Cloruros	[Urea]=0.42M	100°C/5h ,200°C/5h	m,t
[87]	Y <sup>3+</sup> (3mol %) Cloruros	[Urea]= 0.25-1M 120% urea exc.	150-220°C /0-24h	t;12-15 nm
[132]	Y <sup>3+</sup> (3mol %) Cloruros	[Cationes]=0.1M 120% urea exc.	150 °C/ diferentes tiempos	t; 11nm
[137]	Y <sup>3+</sup> , Sc <sup>3+</sup> Cloruros	[Cationes]=0.15M [Urea]= 4.5M	90°C/48h 120-180°C/1-7días	c; 5.0-6.7 nm
[137]	Sc <sup>3+</sup> (8mol%) Cloruros	[Cationes]=0.05M [Urea] = 0.1-1.5M	80°C/48h 180°C/72h	c, m (trazas); 7.3-5.4 nm
[138]	Sc <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> Nitratos	[Cationes]=0.05M [Urea] = 0.2M	80°C/24h 180°C/48h	c, 13-17 nm
	Sc <sup>3+</sup> Nitratos	[Cationes]=0.05M [Urea] = 0.2M	80°C/24h 180°C/48h	c, t; 6-8 nm
[136]	Yb <sup>3+</sup> Nitratos	[Cationes]=0.05M [Urea] = 0.2M	80°C/24h 180°C/48h	m+t; t+c 6.1-8.4 nm
[138]	Ce <sup>3+</sup> Nitratos	[Cationes]=0.05M [Urea] = 0.2M	140°C/24h	Fases f(composición) 3.9-5.2 nm
[140]	Sc <sup>3+</sup> (8mol%) Nitratos	[Cationes]=0.05M [Urea] = 0.2M	80°C/24h 180°C/48h	c;6.7nm
[139]	Y <sup>3+</sup> (4mol%) Sc <sup>3+</sup> (4mol%) Cloruros	[Cationes]=0.05M [Urea] = 0.2M	80°C/24h 180°C/48h	m, t D50=8.4-9.8nm
[144]	Y <sup>3+</sup> (3mol %) Cloruros	[Cationes]=0.1-1M [Urea]=120%exc.	110-160°C/5-32h	t, 11nm
[134]	Y <sup>3+</sup> (8mol %) Cloruros	[Cationes]=0.05M [Urea]= 0.75M	85°C/1h 180°C/2h	c+t (trazas), 5-6nm

### I.2.1.2 Mecanismo de formación de partículas de $ZrO_2$

Como se ha comentado anteriormente, los procesos hidrotermales en condiciones subcríticas transcurren a través de un proceso de precipitación a baja temperatura en el interior de un recipiente herméticamente cerrado. El mecanismo de formación de las partículas de  $ZrO_2$  hidratada sintetizadas a través de la hidrólisis fue descrita por Matsui y col.<sup>[149]</sup> Dicho mecanismo se propuso para la formación de  $ZrO_2$ -m a partir de la hidrólisis con diferentes concentraciones de HCl de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ . En los estudios llevados a cabo, se observó que el tamaño de partícula disminuía al aumentar la concentración de HCl. Cuando el  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  se disuelve en agua se forman complejos tetraméricos con moléculas de agua coordinada<sup>[83]</sup>. Estos complejos tetraméricos liberan iones  $H^+$  al medio procedentes de las moléculas de  $H_2O$  de coordinación, de acuerdo a la siguiente reacción:



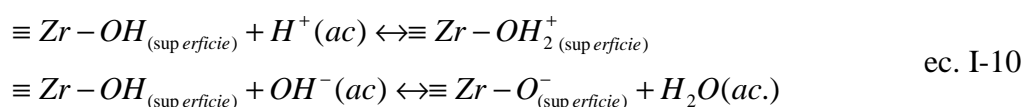
El calentamiento de la disolución acuosa provoca el desplazamiento del equilibrio hacia la derecha aumentando la concentración de  $[Zr(OH)_{(2+x)}(4-x)H_2O]_4^{(8-4x)+}$  y de  $H^+$  en la disolución. Por otra parte, cuando en el medio existe una concentración suficiente de iones  $Cl^-$ , estos pueden actuar como ligandos sustituyendo a las moléculas de  $H_2O$  coordinadas al metal en los complejos tetraméricos,



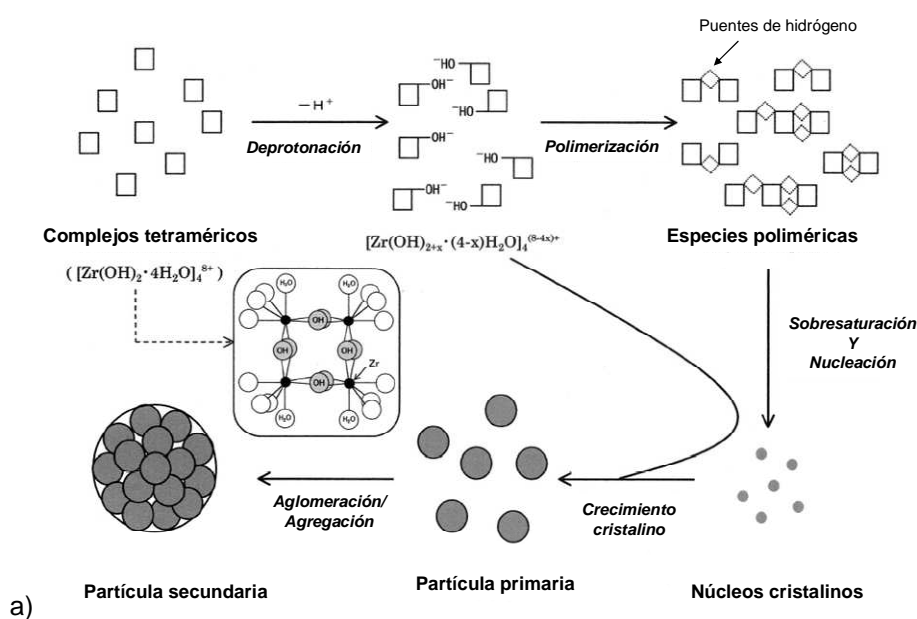
Los complejos tetraméricos que contienen iones  $Cl^-$  como ligandos, liberan  $H^+$  al medio por deprotonación, en un proceso similar al descrito por la ec. I-9 y polimerizan<sup>[149]</sup>. Según Clearfield<sup>[150]</sup>, la circona cristalina hidratada se forma a partir de la polimerización de los tetrámeros  $[Zr(OH)_{(2+x)}(4-x)H_2O]_4^{(8-4x)+}$  obtenidos a través de la reacción de deprotonación (ec. I-9). Kimura y col.<sup>[151]</sup> midieron la movilidad electroforética vs. pH y concluyeron que las partículas de circona tiene un potencial  $\zeta$

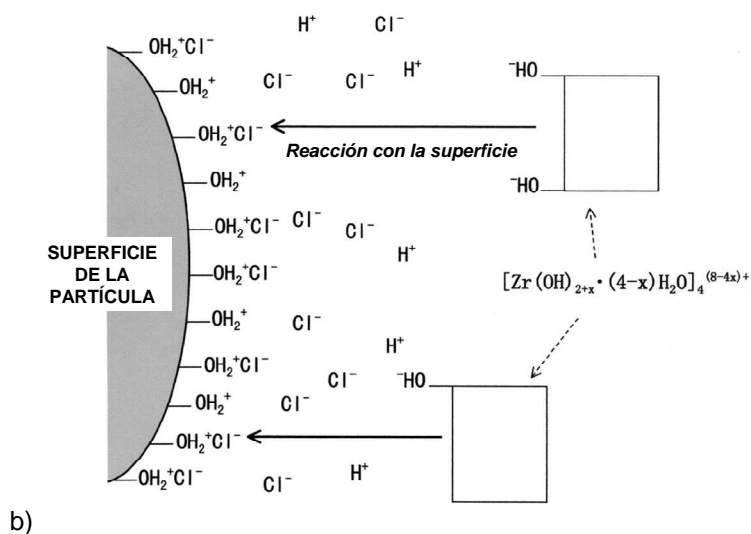


positivo por debajo de pH 7.8. Por lo tanto, las reacciones de la superficie de las partículas de circonita con el medio serían,



Los núcleos de circonita obtenidos a partir de la polimerización de  $[\text{Zr}(\text{OH})_{(2+x)}(4-x)\text{H}_2\text{O}]_4^{(8-4x)+}$  parecen formar una doble capa eléctrica entre los iones  $\text{H}^+$  adsorbidos sobre los grupos hidroxilo superficiales de las partículas y los iones  $\text{Cl}^-$  que son atraídos desde la disolución. Los iones  $\text{Cl}^-$  forman una barrera electrostática que impide el acercamiento y por tanto la polimerización entre los núcleos cristalinos y  $[\text{Zr}(\text{OH})_{(2+x)}(4-x)\text{H}_2\text{O}]_4^{(8-4x)+}$  (Figura I.9).





**Figura I.9. Mecanismo de formación de partículas de circonita a) a partir de la hidrólisis de la disolución de  $\text{ZrOCl}_2$  y b) mecanismo de crecimiento cristalino de las partículas primarias de circonita según el modelo de la formación de la doble capa eléctrica<sup>[152]</sup>.**

La precipitación hidrotermal homogénea de circonita se ha llevado a cabo utilizando diferentes sales precursoras de circonilo, siendo las más habituales las disoluciones acuosas de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{ZrOCl}_2$ . Kolen'ko y col.<sup>[152]</sup> estudiaron las diferencias en cuanto a fases obtenidas y propiedades fisicoquímicas de los polvos de  $\text{ZrO}_2$  preparados por síntesis hidrotermal a partir de disoluciones acuosas de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  y  $\text{ZrOCl}_2$  0.25 M calentadas a temperaturas entre 150-250 °C y con tiempos de reacción entre 10 min y 24 h. Los resultados de este estudio indicaron que existen diferencias notables en el producto final en función de la sal de circonilo de partida utilizada. Estas diferencias son:

La reacción de hidrólisis de  $\text{ZrOCl}_2$  para obtener  $\text{ZrO}_2\text{-m}$  es más lenta que la reacción de hidrólisis de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  ya que, a 150 °C el  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  se hidroliza totalmente en 1.5 h mientras que, el  $\text{ZrOCl}_2$  necesita 6 h para que la reacción de hidrólisis transcurra de forma cuantitativa. La velocidad de hidrólisis más baja que posee el  $\text{ZrOCl}_2$  parece estar relacionada con el mayor grado de disociación del ácido clorhídrico respecto al ácido nítrico<sup>[153]</sup>.

En ambos casos, se observa un aumento del tamaño de partícula con el tiempo de reacción cuando la reacción se lleva a cabo a 250°C. Sin embargo, el aumento del tamaño de partícula es más significativo cuando se parte de una disolución acuosa de

$ZrO(NO_3)_2$  que cuando la sal precursora es  $ZrOCl_2$  debido a que la velocidad de disolución de la circona es menor en ácido clorhídrico que en ácido nítrico.

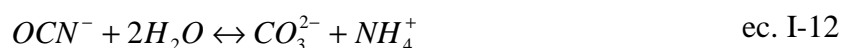
Shakirov y col.<sup>[106]</sup> también investigaron la relación que existía entre la sal de circonilo ( $ZrO(NO_3)_2$ ,  $ZrOCl_2$ ) utilizada como precursor metálico de partida y la formación de nanopartículas de  $ZrO_2$  obtenidas bajo condiciones hidrotermales. Las conclusiones más relevantes obtenidas en este trabajo en cuanto a la sal precursora utilizada fueron las siguientes:

i. En ambos casos se obtienen nanopartículas de  $ZrO_2$ -m y  $ZrO_2$ -c. Sin embargo, cuando la sal precursora es  $ZrO(NO_3)_2$  el porcentaje de  $ZrO_2$ -c es menor que cuando se parte de  $ZrOCl_2$ . En el primer caso, se obtiene un ~35% en peso de  $ZrO_2$ -c, mientras que en el segundo, el porcentaje en peso de  $ZrO_2$ -c obtenido está entre el 64-73%.

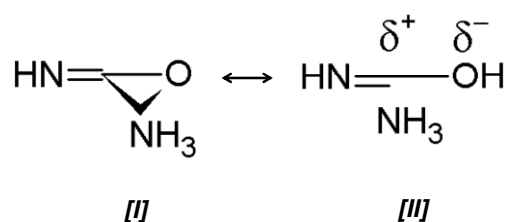
ii. Se ha observado que la cristalización bajo condiciones hidrotermales de las partículas de circona tiene lugar a 170-180 °C independientemente de la sal precursora. Sin embargo, la cristalización de las partículas es menor cuando la sal precursora utilizada es  $ZrO(NO_3)_2$ . Los autores del trabajo asocian la baja cristalización en las partículas sintetizadas a partir de  $ZrO(NO_3)_2$  con la baja proporción de  $ZrO_2$ -c obtenida en el producto final respecto de la obtenida en la síntesis a partir de  $ZrOCl_2$ . La presencia de iones  $Cl^-$  cuando se utiliza como precursor metálico  $ZrOCl_2$ , da lugar a la formación de complejos tetraméricos  $[Zr(OH)_{(2)}Cl_m(4-m)H_2O]_4^{(8-4m)+}$ , donde los iones  $OH^-$  son sustituidos por iones  $Cl^-$ . La formación de los complejos  $[Zr(OH)_{(2)}Cl_m(4-m)H_2O]_4^{(8-4m)+}$  dificulta la formación de las partículas de circona y provoca que la cristalización de las mismas tenga lugar a mayor temperatura<sup>[106]</sup> de tal forma que provoca que la formación de la fase cúbica sea termodinámicamente permitida.

Si en la disolución de partida se adiciona un compuesto orgánico como la urea y la mezcla se trata en condiciones hidrotermales, cuando la temperatura que se alcanza es próxima a la de ebullición del agua, ésta se hidroliza liberando aniones  $CO_3^{2-}$  y  $OH^-$  al medio según la siguiente secuencia de reacciones<sup>[154]</sup>:



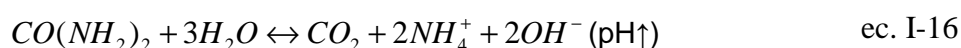


La etapa limitante de la descomposición de la urea es la que corresponde a la formación de cianato y amonio (ec. I-11). A esta etapa le corresponde una energía de activación entre 28.4-32.4 Kcal. y es independiente de que la reacción se lleve a cabo en agua o en medio ácido. Wener<sup>[155, 156]</sup> propuso que la reacción descrita por la ec. I-11 en disolución acuosa transcurre previa formación de los intermedios de reacción I o II (Figura I.10), el segundo con un mayor carácter iónico que el primero, en lugar de transcurrir a través de una estructura similar a la de la carbamida convencional.



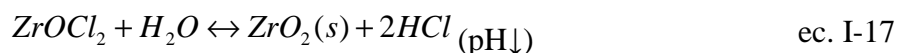
**Figura I.10.** Intermedios de reacción propuestos para la hidrólisis de la urea<sup>[155, 156]</sup>.

Hu y col.<sup>[143]</sup> estudiaron el papel que desempeña la urea en la precipitación hidrotermal homogénea, en base al aumento de la velocidad de la reacción de polimerización y al consecuente aumento de la velocidad de formación de las partículas de circona hidratadas. Durante el tratamiento hidrotermal, cuando la temperatura es próxima a la temperatura de ebullición del agua (80-90°C), la urea se descompone gradualmente según el mecanismo propuesto en las ec. I-11- ec. I-15 liberando OH<sup>-</sup> al medio. La ecuación general de hidrólisis de la urea se puede escribir como sigue,



Durante el proceso hidrotermal, la liberación homogénea y gradual de OH<sup>-</sup> procedentes de la hidrólisis de la urea (ec. I-17), balancea el incremento de la acidez del medio debido a la reacciones de hidroxilación/ condensación de los cationes de ZrO<sup>2+</sup> y

como consecuencia, ayuda a que la reacción progrese hacia la precipitación de las partículas de circonita,

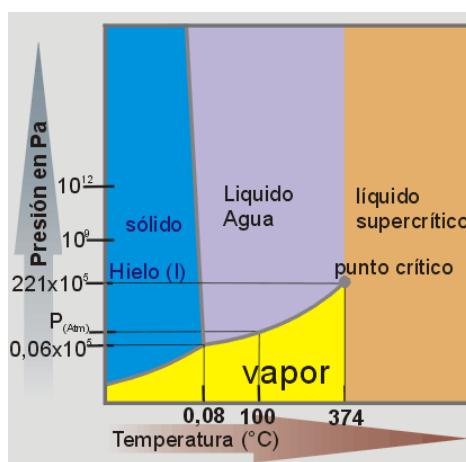


Además, en la hidrólisis de la urea ec. I-16 también se liberan al medio  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{CO}_2$ , que pueden actuar como ligandos e influenciar la evolución térmica de la microestructura del “gel” de circonita<sup>[143]</sup>. La síntesis basada en la reacción de neutralización producida por los aniones  $\text{OH}^-$  liberados en la hidrólisis de la urea induce a la formación de polímeros al azar, es decir, precipitados con apariencia de geles, debido a la elevada velocidad con la que se produce el proceso de polimerización de los tetrámeros ec. I-8. Sin embargo, los agregados/ aglomerados de partículas cristalinas están formados por capas de estructuras poliméricas ordenadas. Por lo tanto, el incremento del tiempo de reacción y/o la temperatura del tratamiento hidrotermal parecen favorecer la transformación de una estructura polimérica al azar en una estructura polimérica ordenada<sup>[143]</sup>. Morgan y col.<sup>[157]</sup> llevaron a cabo el estudio de la precipitación hidrotermal homogénea en presencia de urea en condiciones similares, pero utilizando como precursor metálico una disolución acuosa de nitrato de circonilo. Las conclusiones obtenidas en este trabajo fueron comparables a las que obtuvieron Hu y col.<sup>[143]</sup>

### **I.2.1.3 Mecanismo de formación de partículas $\text{ZrO}_2\text{-(Y}_2\text{O}_3\text{)}$ y $\text{ZrO}_2\text{-(Sc}_2\text{O}_3\text{)}$ en dos etapas**

La precipitación hidrotermal en condiciones subcríticas utilizando urea es un proceso suave ya que no se altera el pH de la disolución de las sales metálicas precursoras cuando ésta se adiciona. La síntesis se lleva a cabo calentando la disolución precursora, que está formada por las sales metálicas y la urea homogéneamente distribuidas, hasta alcanzar el pH deseado. Durante la hidrólisis de la urea, que en condiciones hidrotermales tiene lugar a temperaturas próximas a la temperatura de ebullición del agua<sup>[143]</sup>, los precipitados se forman vía nucleación homogénea<sup>[136]</sup>. En la síntesis de partículas de sistemas binarios basados en  $\text{ZrO}_2$ , tanto la nucleación como el crecimiento cristalino están controlados por la etapa de hidrólisis y por el pH alcanzado que a su vez dependen de parámetros de la síntesis tales como: la concentración de la

urea y de las sales metálicas, del tiempo de reacción y de la temperatura<sup>[136]</sup>. Es un método efectivo para sintetizar polvos nanoparticulados débilmente aglomerados mediante la hidrólisis homogénea de los cationes metálicos<sup>[132, 137, 145, 147, 148, 158, 159]</sup>. Para conseguir un control efectivo de la microestructura (tamaño de cristalito, distribución de tamaño de partícula, superficie específica) y de la composición en la preparación de polvos nanoparticulados basados en óxido de circonio, se emplea el método de precipitación homogénea con urea utilizando un tratamiento térmico en dos etapas<sup>[137]</sup>: la primera etapa tiene lugar a una temperatura próxima al punto de ebullición del agua, 80 °C (ec. I-11), mientras que la segunda transcurre a una temperatura superior, 180 °C.



**Figura I.11. Diagrama de equilibrio presión-temperatura para el H<sub>2</sub>O**

Se ha demostrado, que en estas condiciones el mecanismo de nucleación y crecimiento transcurre vía mecanismo heterogéneo y se produce en tres etapas:

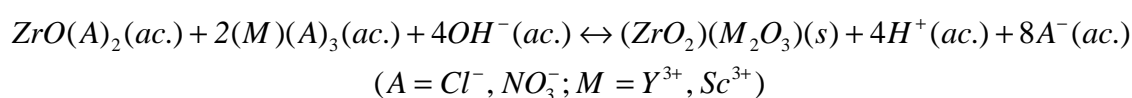
i. Durante la hidrólisis de la urea primero se forman los acuo-hidroxicomplejos de los metales con los iones OH<sup>-</sup> y/o moléculas de agua que sean estables al pH de la reacción. La única especie susceptible de formar complejos estables con los aniones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> es el catión Y<sup>3+</sup>,<sup>[154]</sup> que en presencia del anión carbonato precipita como Y(OH)(CO<sub>3</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub><sup>[154]</sup>. Por otro lado, estudios realizados sobre la síntesis de polvos cristalinos de ZrO<sub>2</sub> mediante el tratamiento hidrotérmico de una disolución ácida de la mezcla precursora a ~ 100 °C han puesto de manifiesto la dificultad de obtener fases Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> en medio ácido debido a la elevada solubilidad del Y<sup>3+</sup> a pH≤4<sup>[160]</sup>. Sin embargo, este comportamiento no ha sido observado en el caso de la síntesis de ZrO<sub>2</sub>-Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en medio ácido.

ii. A continuación, se produce reacción de polimerización entre los complejos metálicos de Zr y del metal que actúe como dopante. La polimerización entre las

especies de Zr, Y y Zr, Sc se producirán a través de los enlaces OH puente<sup>[161, 162]</sup>. La formación del óxido hidratado con una estructura ordenada, que dependerá del porcentaje molar en que se encuentre el dopante, por el proceso de disolución/precipitación que tiene lugar a baja temperatura (80-90 °C)<sup>[137, 161]</sup>.

iii. Por último, en la etapa de mayor temperatura, 180 °C, tiene lugar la cristalización completa de las partículas y la transformación del óxido hidratado en óxido anhidro vía disolución/ recristalización.

La reacción global del proceso se puede escribir como,



ec. I-18

La formación de una estructura ordenada está relacionada con la concentración de cationes metálicos y con la concentración de urea, de tal forma, que son los parámetros claves que determinan la composición de fases en el producto final<sup>[137]</sup>. Cuando la concentración de cationes metálicos y de urea es muy elevada se acelera la nucleación de geles de ZrO<sub>2</sub> precipitados sin que se haya producido la polimerización completa con los acuo-hidroxicomplejos de los metales de Y y/o Sc debido a que su velocidad de reacción es más lenta<sup>[75]</sup>. Por lo tanto, cuando la síntesis se lleva a cabo en condiciones concentradas aumenta la concentración de fase monoclinica en el producto final<sup>[137]</sup>. Por otro lado, la omisión del tratamiento térmico a baja temperatura también incrementa el porcentaje de fase monoclinica en el producto final, ya que, cuando la mezcla de reacción (cationes metálicos+urea) se calienta directamente a 180 °C la hidrólisis de la urea no se produce de forma gradual, sino que transcurre rápidamente e inhibe la formación de la estructura cúbica<sup>[137]</sup>.

### I.3 Procesamiento cerámico

Como se mencionó anteriormente, el diseño de una microestructura controlada es básico para el desarrollo, abaratamiento y comercialización de la tecnología SOFC. La disminución de la temperatura de operación en un sistema SOFC implica un de la

resistividad del electrolito. Una de las estrategias para solventar este problema es disminuir el espesor del electrolito desde 100-200  $\mu\text{m}$  hasta 5-10  $\mu\text{m}$ .

El procesamiento de materiales cerámicos implica una serie de operaciones que comprenden desde la caracterización y adecuación del polvo, hasta la sinterización para consolidar una determinada microestructura, pasando por el conformado de la pieza con la forma deseada<sup>[163, 164]</sup>.

### **I.3.1 Dispersión de nanopartículas y estabilidad de las suspensiones**

El proceso de conformado de los materiales cerámicos requiere un mezclado inicial de los componentes (polvos cerámicos naturales o sintéticos) en las proporciones requeridas, por lo que es necesaria una primera etapa de acondicionamiento, en la que se procede a la molienda, mezclado, separación, filtración, lavado y dispersión/aglomeración de los polvos.

A continuación, se realiza la etapa de conformado y compactación de los polvos cerámicos, en la que se obtiene una pieza con la forma deseada, de naturaleza porosa y quebradiza, conocida como pieza en verde. Dicha pieza será sometida a un tratamiento térmico, denominado calcinación, en el que se consigue una estructura más firme y una unión molecular entre las partículas. Finalmente en el proceso de sinterización es en el que el material desarrolla las uniones químicas características de las cerámicas. Existen tres tipos de conformado según las técnicas utilizadas:

- i. Conformado por vía seca, proceso mediante el cual se realiza la compactación de los polvos de partida en seco mediante mecanismos de presión.
- ii. Conformado por vía plástica, el proceso de compactación se realiza por medio de un preparado cerámico de alta plasticidad (polvos cerámicos mezclados con un agente aglomerante/plastificante).
- iii. Conformado por vía húmeda, también conocido como conformado coloidal, la compactación de los polvos se consigue a partir de suspensiones coloidales estables, en las que, mediante diversas técnicas se separa la parte sólida del líquido consiguiendo la pieza cerámica en verde con su forma prácticamente definitiva.

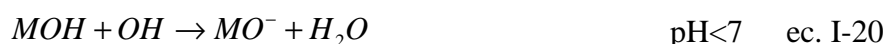
Los procesos de conformado coloidal pueden clasificarse en base al mecanismo que se utiliza para separar el sólido del líquido. Entre ellos, son las técnicas de



compactación por deposición/evaporación la que generalmente se utilizan en el conformado de capas. La técnica coloidal de conformado que se utiliza en esta memoria para la preparación de películas delgadas es la Deposición Electroforética (EPD), que se incluye dentro de este grupo de procesos.

El conformado de polvo cerámico por medio de rutas coloidales permite mejorar las propiedades de los productos elaborados<sup>[165-168]</sup>. La homogeneización de polvos de una o varias composiciones en una suspensión estable propicia la reducción del número y tamaño de defectos y mejora la reproducibilidad del proceso.

En una suspensión coloidal, las partículas sumergidas en un disolvente polar tienden a cargarse superficialmente por efecto de los iones presentes en el medio<sup>[169, 170]</sup>. El signo de dicha carga vendrá determinado por el pH del medio en el que se encuentren, y viene dado por las reacciones superficiales del tipo:



Según se establece en la teoría de Stern, alrededor de las partículas coloidales cargadas se forma una doble capa iónica. El espesor y la concentración de contra-iones (iones de signo opuesto al de la superficie de la partícula) y de co-iones (iones del mismo signo que la superficie de la partícula) depende de la carga superficial de la partícula. Esta teoría formula que la partícula cargada genera un potencial superficial que provoca la atracción de los contra-iones, que formarán una monocapa alrededor de la partícula fuertemente adherida a la superficie, conocida como capa rígida. Rodeando a dicha capa se situará una nube de co-iones y contra-iones denominada capa difusa, en la que la concentración de contra-iones disminuye al aumentar la distancia respecto a la superficie de la partícula, manteniéndose así la neutralidad electroquímica del sistema.

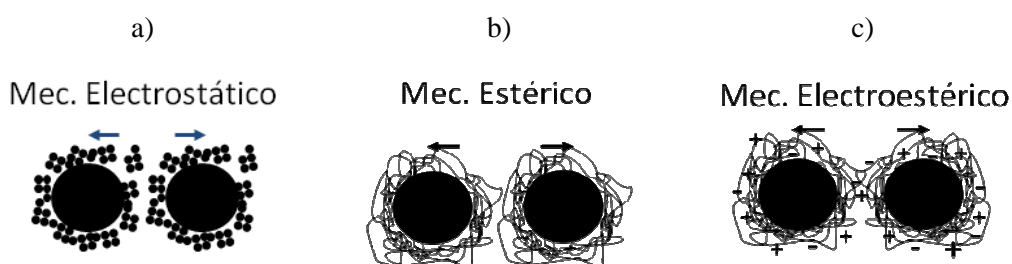
La estabilidad electroquímica de las partículas depende de las reacciones superficiales de la partícula en el medio líquido. Por ello, la interacción partícula-fluido determina la interacción partícula-partícula en la suspensión, o lo que es lo mismo el balance entre las fuerzas de atracción/repulsión que actúan sobre las partículas. De esta forma, el punto de máxima dispersión corresponde con el de mayor estabilidad electroquímica superficial y máxima repulsión entre partículas.

Existen varios mecanismos para mantener dispersas en suspensión las partículas cerámicas<sup>[171]</sup>. Los más destacados son (Figura I.12):

Estabilización electrostática: predominan las fuerzas repulsivas de tipo electrostático generadas por las dobles capas formadas alrededor de las partículas en la suspensión (Figura I.12.a).

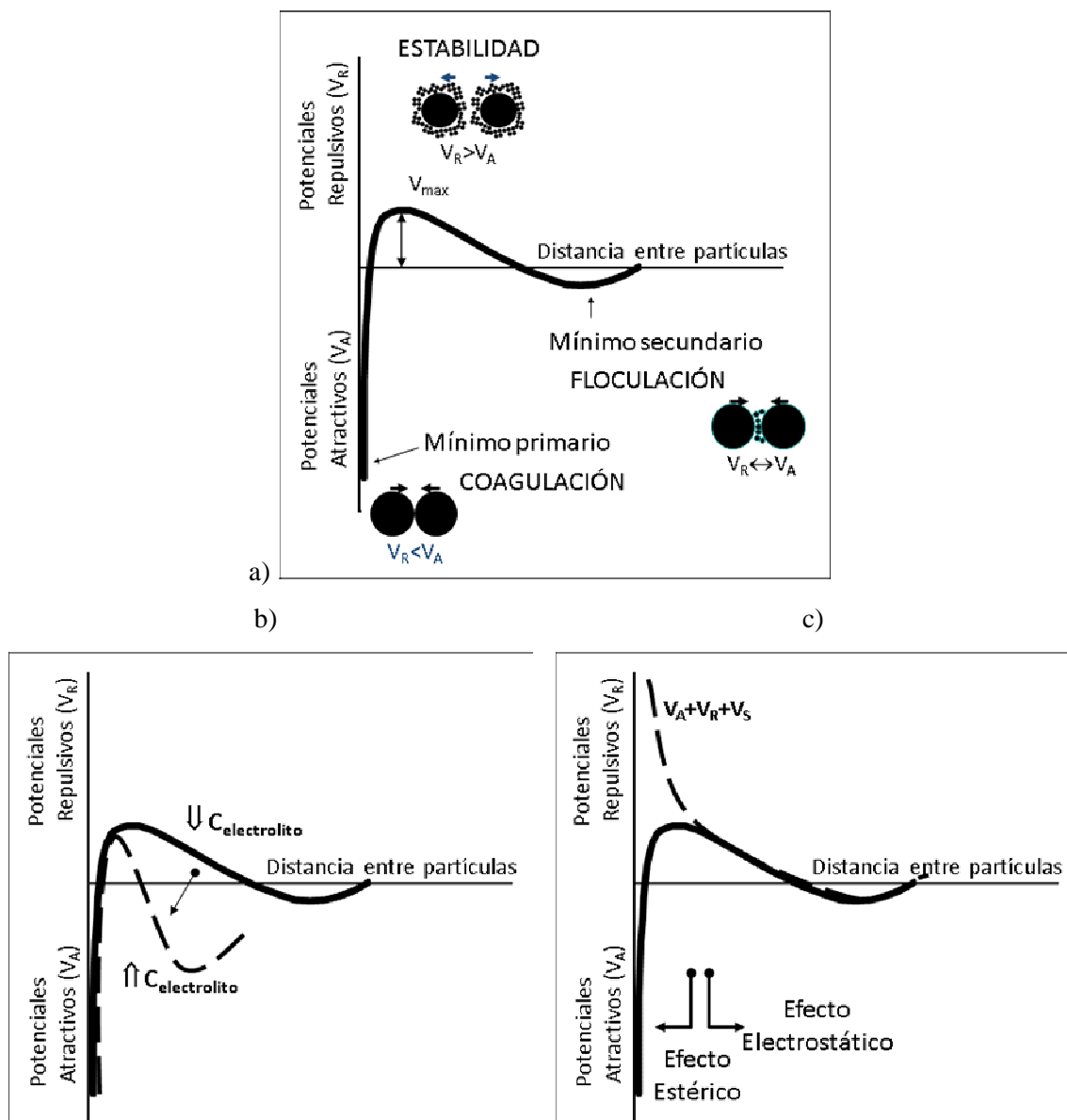
Estabilización estérica: predominan las fuerzas de repulsión entre partículas generadas por cadenas de polímeros (conocidas como dispersantes) adsorbidas previamente por la superficie de las partículas en la suspensión (Figura I.12.b).

Estabilización electroestérica: se combinan las fuerzas de repulsión estérica y electrostática producidas por polielectrolitos o por dispersantes cargados absorbidos en la superficie de las partículas. Este mecanismo resulta el más completo pues proporciona una barrera de energía potencial alta a larga distancia mientras a corta distancia la estabilización estérica previene el contacto y aglomeración de las partículas (Figura I.12.c).



**Figura I.12. Representación esquemática de los mecanismos de dispersión a) electrostático, b) estérico y c) electroestérico.**

La Figura I.13 muestra diferentes esquemas de la evolución de los potenciales de interacción electrostática entre superficies en función de la distancia entre partículas.



**Figura I.13. Representación esquemática de la evolución de los potenciales de interacción electrostática entre superficies en función de la distancia entre partículas**

Según la teoría de la DLVO, esta curva presenta dos mínimos en los que las fuerzas de atracción de Van der Waals superan a las fuerzas de repulsión originadas por la carga superficial de la partícula (Figura I.13.a). El mínimo primario define un pozo de potencial a distancias cortas de interacción, en el que las superficies de las partículas entran en contacto físico originando la formación de aglomerados fuertes difíciles de re-dispersar. En este punto se dice que la suspensión coagula.

Por el contrario, en el mínimo secundario las superficies no llegan a entrar en contacto, ya que están siempre separadas por una monocapa de iones que rodea la superficie hidratada de la partícula. En este punto las partículas forman aglomerados

suaves fácilmente re-dispersables, y se dice que la suspensión floclula. Finalmente el punto óptimo de dispersión del sistema es el máximo de la curva de potencial, en donde las fuerzas de interacción superficial son mayoritariamente repulsivas. La posición de la barrera de potencial (máximo) y el mínimo secundario depende de la naturaleza de la superficie de la partícula (su carácter ácido/básico, hidrófilo/hidrófobo, etc.) y del medio líquido que la rodea (constante dieléctrica, pH, etc.). Así por ejemplo, una elevada concentración de iones en el medio de suspensión disminuye la distancia inter-partícula a la que tiene lugar la floculación del sistema, tal y como muestra el esquema de la Figura I.13.b. Por otra parte, la adsorción de polímeros, capaces de disociarse o no, origina la desaparición del mínimo primario, por lo que los mecanismos de estabilización estérica y electroestérica (Figura I.13.c) evitan la coagulación de la suspensión.

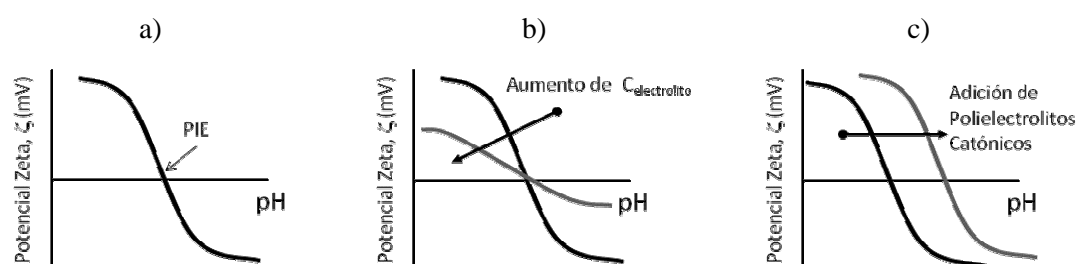
De forma experimental, los potenciales de repulsión entre partículas se valoran a través del potencial electrocinético, también conocido como potencial zeta. El potencial zeta se define como el valor del potencial en la superficie de cizalla que separa la capa rígida de la capa difusa de la doble capa. La relación entre la estabilidad electroquímica de la suspensión y el movimiento de las partículas viene dado por la relación entre el potencial zeta,  $\zeta$  (mV), y la movilidad electroforética,  $u_e$  ( $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) de las mismas, representado por la ecuación de Henry<sup>[172]</sup>:

$$u_e = \frac{\zeta \cdot \epsilon}{\eta} f(\chi \cdot r_p) \quad \text{ec. I-21}$$

donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del medio,  $\eta$  su viscosidad y  $f(\chi r_p)$  es un parámetro que depende de la relación entre  $\chi$ , la inversa de la longitud de Debye o espesor de la doble capa, y  $r_p$ , el radio de la partícula. Así, el valor del potencial zeta depende de la naturaleza de la partícula y de las características del medio líquido. Cuanto mayor sea el potencial zeta, más gruesa es la doble capa generada alrededor de la partícula, y mayor será la interacción repulsiva entre partículas, y por tanto más estable será el sistema.

La figura Figura I.14.a muestra un ejemplo de la curva de evolución del potencial zeta en función del pH del medio. El valor cero del potencial zeta corresponde al punto isoeléctrico del sistema (PIE), punto en el cual la suspensión se vuelve inestable y floclula. El valor del PIE depende principalmente de la electronegatividad del

cación. Sin embargo, con mayor detalle, el PIE es característico de cada sistema partícula-disolvente, ya que depende de otras características intrínsecas a la partícula, como su cristalografía, pero sobre todo depende de su química superficial en relación al medio que la rodea (reacciones de hidratación, hidroxilación, lixiviación, carbonatación, adsorción de orgánicos, etc.). Así, por ejemplo, hay efectos del sistema sobre el potencial zeta ampliamente contrastados en la bibliografía, como el aumento de la concentración iónica de la suspensión ( $C_{\text{electrolito}}$ ), que provoca el decremento del valor absoluto del potencial zeta, tal y como muestra el ejemplo de la Figura I.14.b, o la adsorción superficial de un polielectrolito, que origina el desplazamiento del PIE. En este último caso, si se trata de un polielectrolito catiónico, el PIE se desplaza a valores de pH más básicos como muestra la Figura I.14.c; mientras que si es aniónico, el PIE se desplaza a valores más ácidos.



**Figura I.14. Variación del potencial zeta en función de a) pH del medio, b) la concentración del electrolito y c) en presencia de polielectrolitos catiónicos.**

Para evaluar la estabilidad de la suspensión se utilizan, además del potencial zeta, diferentes técnicas experimentales; desde técnicas sencillas como la medida de la turbidez de las suspensiones en función del tiempo de sedimentación, hasta técnicas más complejas como la Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM), capaz de medir directamente las fuerzas de interacción superficiales entre partículas en un medio líquido a distancias de decenas de nanómetros. En esta memoria se ha utilizado la determinación del potencial zeta de la suspensión para establecer las condiciones óptimas de estabilidad, ya que permite además complementar la caracterización de las partículas sintetizadas en condiciones hidrotermales en cuanto a su naturaleza superficial, y aproximar su estado de agregación/aglomeración.

### **I.3.2 Métodos de conformado de películas delgadas**

El conformado es la etapa del procesamiento en la que se lleva a cabo la compactación del polvo y el moldeo de la pieza. El moldeo depende del método utilizado para conferir una forma definida a la pieza, mientras que la compactación hace referencia al mecanismo mediante el cual se logra el empaquetamiento óptimo de las partículas reteniendo la forma deseada. Ambos procesos suelen producirse de forma simultánea y cada método de conformado tiene asociado un método de compactación.

Dentro de las distintas técnicas de conformado que existen nos vamos a centrar solamente en aquellas que se hayan utilizado para obtener capas delgadas y densas de materiales cerámicos, haciendo énfasis en las que ya hayan sido utilizadas para el procesamiento de SOFC. La clasificación de los distintos métodos se ha hecho en función del estado de agregación de la sustancia que va a ser depositada, es decir, si el precursor o precursores del método se encuentran en estado gaseoso, líquido o sólido.

#### **I.3.2.1 Técnicas de deposición en fase vapor**

En este tipo de técnicas se utilizan precursores en estado gaseoso, en muchos casos sublimados utilizando técnicas térmicas muy energéticas (bombardeo de partículas, láseres, etc.). En consecuencia, por lo general en estos procesos la síntesis, el conformado y la sinterización de la película delgada tienen lugar de forma simultánea, por lo que se les suele denominar procesos no-convencionales.

##### *- Deposición Química en Fase Vapor (CVD):*

La deposición química en fase vapor (*Chemical Vapor Deposition*) es un proceso químico en el cual uno o más precursores gaseosos forman un material sólido por medio de un proceso de activación. El precursor (o precursores) en fase vapor son transportados, mediante una corriente de gas o simplemente en función del movimiento browniano de las moléculas, hasta la superficie del sustrato. Una vez que los precursores se adsorban sobre la superficie se producirá la reacción química que dará lugar a una capa densa por crecimiento cristalino. Los precursores más comunes utilizados en la fabricación de componentes SOFC son: compuestos halogenados como  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{YCl}_3$  <sup>[173, 174]</sup> y compuestos organometálicos <sup>[175, 176]</sup>. Las principales ventajas que

presenta esta técnica son la obtención de películas uniformes, con bajo contenido de impurezas.

Es una técnica altamente reproducible y particularmente útil para obtener recubrimientos en zonas de difícil alcance. Sin embargo, la técnica de CVD presenta todavía ciertos problemas como son que requieren de temperaturas de reacción elevadas, los gases utilizados como precursores, sobre todo si son compuestos halogenados, son corrosivos y los tiempos de deposición son relativamente largos, 1-10  $\mu\text{m/h}$ <sup>[177]</sup>.

- *Deposición Electroquímica en Fase Vapor (EVD):*

La deposición electroquímica en fase vapor en realidad es una variante de la técnica de CVD. En estos procesos se utiliza un sustrato cerámico poroso que divide al reactor en dos partes: una de ellas se rellena con el precursor metálico y la otra se rellena con el precursor que actuará como fuente de oxígeno. El proceso de EVD transcurre en dos pasos: primero se cierran los poros mediante una reacción tipo CVD entre los cloruros metálicos en fase vapor y el vapor de agua. A continuación tiene lugar el crecimiento cristalino de la capa gracias a la presencia de un gradiente de potencial electroquímico que atraviesa la capa depositada. Los iones oxígeno formados en el lado del sustrato que contiene el vapor de agua difunden a través de la capa cerámica hasta el lado que contiene el precursor metálico. El producto sólido que se forma se va depositando extendiéndose a lo largo de todo el sustrato<sup>[11, 178]</sup>. La deposición electroquímica en fase vapor es una técnica ampliamente utilizada en la obtención de depósitos estrechos y homogéneos de electrolitos de YSZ y materiales de interconexión para SOFC. Sin embargo este proceso presenta los mismos problemas que la técnica de CVD: requiere altas temperaturas de reacción, durante el proceso se generan gases corrosivos y las velocidades de deposición son relativamente lentas (3-50  $\mu\text{m/h}$ ).

- *Deposición física en fase vapor (PVD):*

La deposición física en fase vapor (*Physical vapor deposition*) es un término genérico que engloba a diversas técnicas de “bombardeo catódico” (*sputtering*). Su metodología consiste en generar un vapor del material a depositar. Se parte directamente del material sólido que se va a depositar para convertirlo en vapor mediante su calentamiento o su bombardeo con iones energéticos. El vapor formado se condensa sobre la superficie del sustrato formando una capa delgada. El proceso se

realiza en vacío o en una capa con atmósfera controlada para evitar la interacción del vapor con el aire. Generalmente, las diferencias técnicas de formación del vapor en un equipo de PVD pueden ser agrupadas en cuatro métodos físicos: evaporación térmica, evaporación por haz de electrones, bombardeo iónico en un plasma y evaporación por arco catódico. En el caso concreto de los recubrimientos de YSZ los métodos más utilizados son el bombardeo de iones en corriente alterna (RF- sputtering) <sup>[179-181]</sup> y el *magnetron sputtering* <sup>[182-184]</sup>. Ambos métodos permiten obtener recubrimientos de YSZ finos y densos, sin embargo, se trata de técnicas cuya velocidad de deposición es lenta (2.25-2.5  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) y además precisan de un equipamiento caro.

- *Ablación Láser:*

Las técnicas de ablación láser se caracterizan fundamentalmente por ser capaces de depositar capas delgadas y densas de casi cualquier material, preservando la estequiometría de los compuestos multicomponentes. Los recubrimientos de YSZ precisan un láser pulsado de alta energía (UV) para su obtención. La técnica de deposición por láser pulsado (PLD) requiere temperaturas de deposición alrededor de 500-700 °C para depositar capas delgadas y cristalinas. Uno de los principales problemas que presenta esta técnica es que las velocidades de obtención del recubrimiento son lentas, por ejemplo, Murray et al. <sup>[185]</sup> utilizando un láser pulsado Nd:YAG obtuvieron capas de YSZ con velocidades de 0.15 – 0.5  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ . Kokai y col. <sup>[186, 187]</sup> con un láser de excímeros depositaron capas de YSZ con excelentes propiedades adhesivas a 800°C sobre un sustrato de  $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ , a una velocidad de deposición de 1  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ .

- *Spray pirólisis:*

El método de spray pirolisis ha sido muy utilizado para la obtención de materiales nanoestructurados bajo condiciones controladas. La técnica se basa en pulverizar una disolución de la sal metálica sobre el sustrato calentado a una temperatura adecuada. Las gotas generadas en un atomizador son pulverizadas y alcanzan la superficie del sustrato antes de sufrir la descomposición pirolítica (endotérmica). Esta técnica proporciona velocidades de crecimiento de capas de YSZ mayores de 60  $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ , <sup>[188]</sup>. Con este método se han logrado depositar capas densas de YSZ de  $\sim 1\mu\text{m}$  de espesor <sup>[189]</sup>, sin embargo, la capa obtenida es amorfa y precisa de un tratamiento térmico posterior para obtener una película YSZ policristalina <sup>[189]</sup>.



### **I.3.2.2 Técnicas de deposición de líquidos**

El proceso sol-gel parte de la obtención de un sol, o suspensión de partículas coloidales o macromoléculas poliméricas de tamaño inferior a 100 nm. El principal requerimiento para la aplicación de este proceso es partir de una solución que contenga compuestos metálicos, capaces de formar polímeros en la solución. Por lo tanto, la principal ruta de síntesis es por vía polimérica, lo que implica la hidrólisis y polimerización por condensación de compuestos organometálicos. De esta forma la gelificación tiene lugar a través de la formación de una red polimérica. La transición sol-gel tiene lugar durante la deposición y es provocada por la evaporación del disolvente que acelera las velocidades de reacción entre los precursores oligómeros. La microestructura final de la capa está determinada por la reactividad del precursor, las condiciones de la deposición<sup>[190, 191]</sup>, y la técnica de conformado utilizada (inmersión, centrifugado, pulverización, etc.). Una vez obtenido el recubrimiento se secará a temperatura ambiente y se tratará térmicamente para densificar y cristalizar la capa. El proceso de recubrimiento/ secado/ tratamiento térmico será repetido tantas veces sea necesario hasta conseguir el espesor deseado.

Las principales ventajas del proceso sol-gel se encuentran en la posibilidad de diseñar materiales únicos, y una gran diversidad de compuestos químicos. Además también es destacable la elevada pureza de los compuestos obtenidos, y la necesidad de emplear temperaturas de densificación mucho más bajas que las requeridas para obtener un material equivalente por rutas convencionales de fabricación. Sin embargo, el proceso conlleva algunas desventajas, entre las que destacan: el elevado precio de los reactivos de partida, y la dificultad de obtener capas con espesores gruesos, debido a la elevada contracción que sufre el material durante el secado y la sinterización. De esta forma se han obtenido recubrimientos de YSZ de distintos grosores que abarcan desde 120 -150 nm<sup>[192]</sup> hasta 0.2 mm<sup>[193]</sup>.

### **I.3.2.3 Técnicas de deposición de sólidos**

La mayoría de estas técnicas se encuadran dentro de las técnicas coloidales de compactación por evaporación del disolvente o deposición de partículas sólidas sobre un sustrato. Entre otras formas de conformado, pertenecen a este grupo el Colaje en Cinta, la Inmersión, el Centrifugado, la Pulverización y Deposición Electroforética (EPD). A diferencia del Sol-Gel, en este caso el material precursor de la película o capa

son partículas sólidas suspendidas en un disolvente. El grado de empaquetamiento, y por tanto la densidad final de la capa, dependen principalmente del grado de dispersión y del contenido en sólidos de la suspensión; mientras que el espesor de la capa depende además del tamaño de la partícula considerada. Así, se han fabricado, por ejemplo, capas densas de Y-TZP submicrónica por inmersión con espesores inferiores a 3  $\mu\text{m}$  o películas de YSZ submicrónica por EPD con espesores de 20  $\mu\text{m}$ <sup>[194]</sup>. Sin embargo, estas técnicas se han utilizado mayoritariamente en la fabricación de estructuras laminadas u otros componentes SOFC.

Mediante el conformado coloidal por EPD, se pueden consolidar películas de espesor variable sobre un soporte o electrodo aplicando un campo eléctrico a una suspensión de partículas cerámicas en un líquido. Está demostrado que el conformado secuencial de materiales cerámicos y metales por EPD permite abordar la obtención de materiales con microestructura compleja. El espesor y la dimensión estructural de los materiales obtenidos por este método están estrechamente relacionados con el tamaño de las partículas de partida. Así, a partir de suspensiones de partículas submicrónicas pueden obtenerse películas o piezas de espesores entre 5 y 200  $\mu\text{m}$ . Sin embargo, para obtener nanoestructuras en forma de películas de espesores menores de 5  $\mu\text{m}$  es necesario disponer de suspensiones de partículas nanométricas<sup>[195, 196]</sup>. Por estas razones, la deposición electroforética se ha considerado el método de conformado más adecuado para ser utilizado en esta memoria.

Las distintas técnicas que se recogen en este apartado se diferencian fundamentalmente en la velocidad de deposición, la temperatura que requiere el proceso, el equipamiento necesario y la calidad de la capa obtenida al final del proceso. En la Tabla I.4 se muestra un resumen de los métodos de conformado arriba mencionados mostrando sus principales diferencias en cuanto a las características de la capa obtenida y a las ventajas e inconvenientes del proceso realizado para obtenerlas.

**Tabla I.4. Comparación de los métodos de conformado utilizados para obtener películas delgadas de YSZ para aplicaciones como electrolitos en SOFC.**

Técnica	Características de la capa		Detalles del proceso	
	Microestructura	Velocidad de deposición o grosor de la capa	Coste económico	Características y limitaciones
EVD	Estructuras en columna	3-50 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Equipamiento caro	-Elevadas temperaturas de reacción, generación de gases corrosivos durante el proceso.
CVD	Estructuras en columna	1-10 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Equipamiento caro	-Posibilidad de utilizar varios materiales precursores. -Elevadas temperaturas de reacción, generación de gases corrosivos durante el proceso.
PVD	Estructuras en columna	0.25-2.5 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Equipamiento caro	-Capas densas y sin roturas. -Bajas temperaturas de deposición. -Velocidades de deposición relativamente bajas.
Ablación láser	Estructura policristalina	0.5-1 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Equipamiento caro	-Temperaturas de deposición intermedias. -Velocidades de deposición relativamente bajas.
Spray-pirólisis	Estructura amorfa	5-60 $\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$	Económico	-Fácil control de los parámetros del proceso. -Generación de sales corrosivas. -Es necesario un tratamiento térmico posterior.
Sol- gel	Estructura amorfa	0.5-1 $\mu\text{m}/$ recubrimiento	Económico	-Posibilidad de usar precursores de distinta naturaleza. -Obtención de capas muy finas. -Bajas temperaturas de sinterización. -Formación de grietas durante el secado. -Control de muchos parámetros durante el proceso. -Es necesario un tratamiento térmico posterior.
EPD	Estructura policristalina	1-200 $\mu\text{m}$	Económico	-Velocidad de deposición elevada. -Bajas restricciones en cuanto a la forma del sustrato. -Adecuada para producción masiva. -Grosor de capa heterogéneo.

### I.3.3 Deposición electroforética

La deposición electroforética (*Electrophoretic Deposition*, EPD) se engloba dentro los métodos de conformado coloidal o de suspensiones. La deposición electroforética transcurre en dos pasos. En primer lugar, las partículas cargadas suspendidas en un medio líquido son forzadas a moverse hacia uno de los electrodos por la acción de un campo eléctrico aplicado en la suspensión (electroforesis). A continuación, las partículas que han migrado hasta la superficie del electrodo se depositan sobre él (deposición) formando un depósito compacto sobre un sustrato conductor.

#### I.3.3.1 Mecanismos de deposición

El mecanismo por el que se rige esta técnica se basa en la pérdida de estabilidad de la suspensión y en la formación de un depósito con cohesión interna. Esto se consigue mediante la relajación de la doble capa donde tienen lugar los procesos de

transferencia de carga típicos de la interacción eléctrica de la materia. La descarga de la doble capa se puede producir por distintos mecanismos:

- *Mecanismo de Floculación:*

Este mecanismo sugiere que la formación del depósito es un proceso similar a la sedimentación de las partículas debido a la gravedad<sup>[197]</sup>. El campo aplicado dirige a las partículas hacia el electrodo donde se van acumulando. La presión ejercida por las partículas que van llegando permite que las partículas próximas al depósito superen las fuerzas de repulsión entre partículas<sup>[198]</sup>. Según Vanderpierre<sup>[199]</sup> cuando el contenido en sólidos aumenta el potencial zeta de las partículas se va desplazando hacia valores próximos al punto isoelectrico. Este mecanismo solo es válido cuando las partículas se depositan en una membrana porosa y no en un electrodo.

- *Mecanismo de Neutralización de la carga de las partículas:*

Según este mecanismo las partículas neutralizan su carga cuando entran en contacto con el electrodo o con el depósito. Este mecanismo explica los primeros estadios de la deposición electroforética de una suspensión diluida pero no explica el mecanismo de deposición de a) EPD para largos tiempos de deposición, es decir, para la formación de depósitos gruesos, b) cuando el proceso partícula-electrodo está impedido, por ejemplo, por una membrana semipermeable que induce la deposición entre los electrodos, y c) cuando las reacciones que tienen lugar en el electrodo alteran el pH.<sup>[200]</sup>

- *Mecanismo de Coagulación:*

Este mecanismo se basa en una disminución de las fuerzas repulsivas entre partículas producida por un aumento de la concentración de electrolitos en zonas próximas al electrodo de deposición<sup>[201]</sup>. Esto da lugar a que las partículas disminuyan su potencial zeta y floculen. Este mecanismo se aplica cuando las reacciones que tienen lugar en el electrodo generan iones, por ejemplo, cuando se utilizan suspensiones acuosas y las reacciones redox que tienen lugar generan OH<sup>-</sup>.

- *Distorsión y disminución de la doble capa eléctrica:*

Este mecanismo fue descrito por Sarkar y Nicholson<sup>[195]</sup>. Para explicarlo consideraron el movimiento hacia el cátodo en una celda de EPD de una partícula

positiva. Cuando el sistema partícula- doble capa difusa (counter-ions del líquido que rodean a la partícula) se mueve hacia el cátodo, la forma esférica inicial de la partícula se distorsiona por moverse en un fluido y por el efecto del campo eléctrico aplicado. La doble capa se distorsiona disminuyendo la cabeza (zona más próxima al cátodo) y aumentando la cola. El resultado de esta distorsión es una disminución entre las fuerzas repulsivas de las partículas que van llegando al electrodo y las que están depositadas lo que se traduce en un aumento de las fuerzas atractivas de London y de van der Waals que inducen la coagulación o deposición de las partículas. Este mecanismo se aplica en los casos en los que la concentración de partículas próximas al electrodo sea elevada.

### I.3.3.2 Cinética de EPD

El primer modelo cinético de EPD fue propuesto por Hamaker en 1940 ec. I-22 para una celda electroforética de geometría plan. Este modelo relaciona la masa depositada por unidad de área  $m$  (g) con propiedades de la suspensión tales como la concentración,  $C_s$  ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), y la movilidad electroforética,  $\mu$  ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$ ), con condiciones físicas y eléctricas propuestas por el sistema como el campo eléctrico,  $E$  ( $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), el área depositada  $S$  ( $\text{cm}^2$ ), y el tiempo de deposición  $t$  (s):

$$m = C_s \mu S E t \quad \text{ec. I-22}$$

Este modelo considera que las partículas son los únicos portadores de carga en la suspensión y sólo es válida para tiempos cortos de deposición puesto que no tiene en cuenta la variación de la concentración de la suspensión con el tiempo. Experimentalmente se ha puesto de manifiesto que todos los parámetros de los que depende la ecuación de Hamaker varían con el tiempo, por lo tanto, se han llevado a cabo diferentes investigaciones para intentar corregir o proponer nuevas ecuaciones experimentales que tengan en cuenta estas variaciones. Por ejemplo, Sarkar y Nicholson<sup>[195]</sup> analizaron la dependencia de la cinética con algunas de las condiciones experimentales en el proceso de EPD y propusieron la ec. I-23, donde introdujeron el factor de rendimiento (*sticking factor*),  $f \leq 1$ , que tiene en cuenta la variación de la concentración de partículas en la cinética de EPD.

$$\frac{dm}{dt} = f\mu SEC_s \quad \text{ec. I-23}$$

La solución más utilizada de esta ecuación diferencial ec. I-23 es:

$$m(t) = m_0(1 - e^{-t/\tau}) \quad \text{ec. I-24}$$

donde  $m_0$  (g) es la masa inicial de polvo y  $\tau$  define el tiempo característico y corresponde a la inversa del parámetro cinético universal,  $\kappa$ , definido por Sakar y Nicholson:

$$\tau = \frac{V}{f\mu SE} \quad \text{ec. I-25}$$

donde  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) es el volumen de la suspensión que se considera constante.

En la Tabla I.5 se muestran resumidas las principales ecuaciones cinéticas que se han propuesto, junto con las correcciones y expresiones experimentales aportadas hasta el momento así como los detalles cinéticos que indican bajo que condiciones han de utilizarse.

**Tabla I.5. Diferentes ecuaciones, correcciones y expresiones experimentales propuestas por los distintos autores.**

Ref.	Detalles cinéticos	Modelos o expresiones cinéticas
[197]	Ecuación básica	$m = C_s \mu SE t$
[195]	Cuantificación del comportamiento de la deposición: factor de rendimiento. Considera la variación del contenido en sólidos	$\frac{dm}{dt} = f\mu SEC_s$ $m(t) = m_0(1 - e^{-t/\tau})$
[202]	Considerando suspensiones concentradas ( $\phi_s > 0.2$ )	$m = C_s \mu SE t \left( \frac{\phi_d}{\phi_d - \phi_s} \right)$ $\phi_d, \text{ fracción volumétrica de depósito}$

		$\phi_s$ , fracción volumétrica de suspensión
[195]	Considerando las variaciones del contenido en sólidos y del campo eléctrico.	$R'm(t) + (R'm_0 + L)\ln(m_0 - m(t)/m_0) + k'\Delta\psi t = 0$ $R' = \frac{\rho_s / \rho_d - 1}{C_d S}$ $C_d$ (g cm <sup>-3</sup> ) concentración del depósito $L$ (cm) distancia entre los electrodos $k'$ parámetro cinético $\Delta\psi$ (V) caída de potencial entre los electrodos
[203]	Expresión experimental que determina el valor del parámetro cinético en función de la intensidad de corriente aplicada	$k = k_0(e^{i/i_0} - 1)$ $i$ (mA cm <sup>-2</sup> ) densidad de corriente $k_0$ (s <sup>-1</sup> ), $i_0$ (mA cm <sup>-2</sup> ) condiciones de referencia
[204]	Considerando la variación de la resistividad de la suspensión	$m = f\mu(I / \sigma_s)C_s \left( \frac{\phi_d}{\phi_d - \phi_s} \right)$ $I$ (A) intensidad de corriente $\sigma_s$ (S cm <sup>-1</sup> ) conductividad de la suspensión
[205]	Considerando la relación lineal entre la resistividad de la suspensión y el contenido en sólidos.	$m(t) = m_0 \left( 1 - \frac{1}{1 + (\rho_{s,0} / \rho_{s,\infty})(e^{t/\tau_\infty} - 1)} \right)$ $\rho_{s,0}$ resistividad inicial del contenido en sólidos $\rho_{s,\infty}$ resistividad del contenido en sólidos cuando $t \rightarrow \infty$ $\tau_\infty$ , tiempo de deposición característico cuando $\rho_{s,0} = \rho_{s,\infty}$

Como indican las ecuaciones mostradas el proceso de EPD depende de diferentes factores, unos relacionados con la suspensión y otros relacionados con el propio proceso.

En lo referente a las propiedades de la suspensión hay que considerar parámetros relacionados con las características fisicoquímicas de las partículas y del líquido donde están suspendidas, las propiedades superficiales del polvo y las características y concentración del dispersante.

- *Tamaño de partícula:*

La EPD es una técnica que no está restringida a un tamaño específico de partícula, siempre que estas permanezcan completamente dispersas y estables en la suspensión durante el proceso.<sup>[198]</sup> Sin embargo, el principal problema se plantea cuando se intentan depositar partículas grandes donde la fuerza de la gravedad es muy acusada. Las condiciones óptimas de deposición requieren que la movilidad electroforética sea mayor que la gravedad. Es muy difícil obtener un depósito uniforme si las partículas sedimentan durante el proceso. Por otro lado, está reportado que el tamaño de las partículas depositadas influye en el tamaño de las grietas que pueden formarse durante el proceso de secado, de manera que cuanto mayor es la partícula mayor es el tamaño de la grieta<sup>[206]</sup>.

- *Conductividad de la suspensión:*

Según un estudio llevado a cabo por B. Ferrari y col.<sup>[205]</sup> propusieron que la suspensión no puede ser ni muy conductora, ya que la movilidad de las partículas sería baja, ni muy resistiva ya que las partículas perderían su carga electrónica y la estabilidad. Por lo tanto, la conductividad óptima de la suspensión es un parámetro limitado a un estrecho rango de valores y está influenciada tanto por la temperatura como por la concentración del dispersante.

- *Viscosidad de la suspensión:*

En EPD el contenido en sólidos es muy bajo por lo tanto, la viscosidad de la suspensión no es un parámetro adecuado para evaluar el grado de dispersión<sup>[205]</sup>. Sin embargo, las características óptimas de una suspensión para EPD deben ser: baja viscosidad, baja constante dieléctrica y baja conductividad.

- *Potencial Zeta:*

El potencial zeta es un factor clave en la deposición electroforética ya que es imprescindible para alcanzar una carga superficial elevada y uniforme en las partículas suspendidas. Desempeña un importante papel en la estabilización de la suspensión ya que determina la intensidad de la interacción repulsiva entre las partículas. Existen dos mecanismos que afectan a esta interacción: fuerzas electrostática y las fuerzas de van der Waals. La probabilidad de que las partículas coagulen depende de la intensidad de



ambas fuerzas. Cuanto mayor sea la carga electrostática de las partículas, mayor será la fuerza de repulsión entre ellas y, por lo tanto, menor será la probabilidad de que se aglomeren. Además, la carga de las partículas también afecta a la densidad en verde del depósito, determina la dirección y la velocidad de migración de las partículas durante el proceso de EPD.

Por último, los parámetros que se encuentran relacionados con el propio proceso son:

- *Tiempo de deposición:*

Basu et al.<sup>[207]</sup> Determinaron que para un capo eléctrico fijo, la velocidad de deposición disminuye cuando aumenta el tiempo de deposición. La deposición es lineal con el tiempo durante los primeros estadios de la deposición hasta que llega a un máximo a partir del cual alcanza un valor constante.

- *Intensidad del campo aplicado:*

Normalmente, la cantidad de depósito aumenta cuando aumenta la intensidad de campo aplicado. Sin embargo, una intensidad de campo excesiva puede provocar un deterioro de la capa. La formación de una capa particulada en el electrodo es un proceso cinético, por lo tanto el empaquetamiento de las partículas en la capa depende de la velocidad de acumulación a la que estén sometidas. Una intensidad de campo excesivo genera un flujo turbulento en la suspensión que puede llegar a formar una capa rugosa y poco compacta<sup>[207]</sup>.

- *Concentración de sólidos en la suspensión:*

La concentración volumétrica de sólidos juega un papel muy importante en EPD, en especial en sistemas multi-componente. En algunos casos, aunque los distintos tipos de partículas tengan la misma carga superficial, la velocidad de deposición puede ser diferente en función del contenido en sólidos de la suspensión. Si la fracción volumétrica de sólidos es elevada, las velocidades de deposición se igualan. Por el contrario, si la fracción volumétrica de sólidos es baja, las partículas se depositan a una velocidad que es proporcional a su movilidad electroforética<sup>[199]</sup>.



## **Capítulo II    Procedimiento    experimental    y técnicas de caracterización**

En el presente capítulo se detalla la metodología experimental que se ha seguido para el desarrollo de esta Tesis, tanto el procedimiento seguido en cada método como las diferentes técnicas utilizadas en la caracterización de cada etapa.

### **II.1        Procedimiento experimental**

En primer lugar, se desarrollará el procedimiento experimental llevado a cabo en la síntesis hidrotermal de circonita cúbica en distintas condiciones de presión y temperatura (subcríticas y supercríticas). A continuación se detallará el procedimiento utilizado en el estudio coloidal de las partículas sintetizadas, la preparación de las suspensiones así como el conformado por EPD.

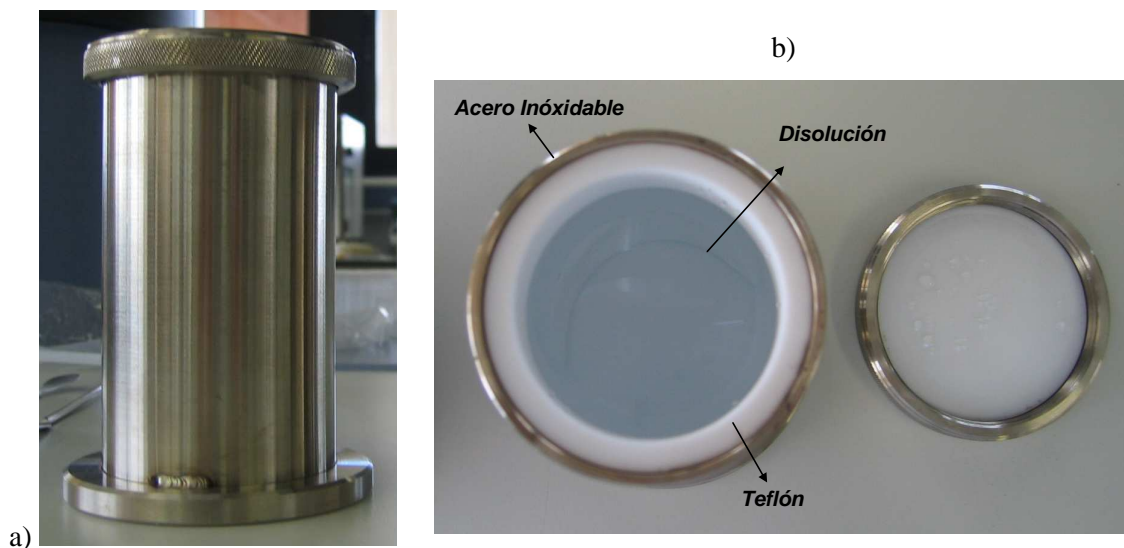
#### **II.1.1        Síntesis hidrotermal de nanopartículas de circonita cúbica**

Los precursores de  $\text{ZrO}^{2+}$ , de  $\text{Y}^{3+}$  y de  $\text{Sc}^{3+}$  utilizados en este trabajo han sido  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, EEUU),  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (MaTeck, Alemania) y  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, Alemania),  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (MaTeck, Alemania) y  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (MaTeck, Alemania), respectivamente. A partir de las sales se prepararon las disoluciones acuosas concentradas de los precursores y se estandarizaron mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF). Como reactivo de partida también se ha utilizado una disolución acuosa de urea  $8 \cdot 10^{-2}$  M (Panreac, España). Las disoluciones se almacenaron a temperatura ambiente para preparar, a partir de ellas, las mezclas de síntesis correspondientes.

##### **II.1.1.1        Condiciones subcríticas**

Las síntesis se han llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable con el interior de Teflón y 300 mL de capacidad. El volumen de ocupación del reactor por la

mezcla de reacción, ha sido un parámetro que se ha mantenido constante en todos los ensayos, 250mL (86% del volumen total).



**Figura II.1. Fotografías del reactor estanco a) completo y b) detalle, utilizado en la síntesis hidrotermal de nanopartículas en condiciones subcríticas.**

La Presión de trabajo se determinó previamente en el autoclave que se muestra en la Figura II.2.



**Figura II.2. Imagen del autoclave utilizado para determinar las curvas P-T de trabajo.**

En este estudio se han variado tres parámetros:

- i. La naturaleza del anión de la sal metálica de partida. Se ha utilizado como fuente de  $\text{ZrO}^{2+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  sales de cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) y de nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) que se denominarán Cl y N, respectivamente.
- ii. La relación molar de urea respecto de la concentración de cationes metálicos en la disolución inicial.
- iii. Se han considerado también dos tratamientos térmicos diferentes. El primero con una única etapa (I) de  $180^\circ\text{C}/48\text{h}$ , el segundo consta de dos etapas (II) una de baja temperatura  $80^\circ\text{C}/24\text{h}$  seguida de una etapa de alta temperatura  $180^\circ\text{C}/48\text{h}$ .

En la Tabla II.1 se especifica la nomenclatura que se utilizará a lo largo de toda la memoria, así como las condiciones de síntesis empleadas. La nomenclatura indica la naturaleza de la sal metálica (Cloruro = Cl y Nitrato = N), el producto obtenido objeto de la síntesis, circonita estabilizada con 8 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  y con 11% en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  y de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . Estos últimos se denominarán ScZ e YScZ, respectivamente; la relación molar de urea respecto a la concentración de metales en la disolución precursora, y el tratamiento térmico (I y II). Con objeto de simplificar y clarificar la nomenclatura, en las síntesis en las que se han utilizado nitratos como sal precursora, no se especifica el tratamiento térmico porque siempre se ha utilizado el II.

**Tabla II.1 Nomenclatura y condiciones de síntesis empleadas en esta memoria**

SHN(YSZ)2.2 Síntesis	Nitrato Sal Metálica	II Tratamiento Térmico	Concentración de metales en la disolución precursora (mol/L)				Relación molar $\text{ZrO}^{2+}:\text{urea}$
			$\text{Y}^{3+}$	$\text{Sc}^{3+}$	$\text{ZrO}^{2+}$	Urea	
SHCl0.0(I)	Cloruro	I	$3.2 \cdot 10^{-4}$	-	$4.0 \cdot 10^{-3}$	0.0	1:0.0
SHCl0.0(II)	Cloruro	II	$3.2 \cdot 10^{-4}$	-	$4.0 \cdot 10^{-3}$	0.0	1:0.0
SHCl0.9(II)	Cloruro	II	$3.2 \cdot 10^{-4}$	-	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$	1:0.0
SHCl1.0(II)	Cloruro	II	$3.2 \cdot 10^{-4}$	-	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	1:1.0
SHCl2.2(I)	Cloruro	I	$3.2 \cdot 10^{-4}$	-	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	1:2.2
SHCl2.2(II)	Cloruro	II	$3.2 \cdot 10^{-4}$	-	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	1:2.2
SHN1.0	Nitrato	II	$3.2 \cdot 10^{-4}$	-	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	1:1.0
SHN1.2	Nitrato	II	$3.2 \cdot 10^{-4}$	-	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	1:1.2
SHN1.3	Nitrato	II	$3.2 \cdot 10^{-4}$	-	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	1:1.3
SHN1.6	Nitrato	II	$3.2 \cdot 10^{-4}$	-	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$6.9 \cdot 10^{-3}$	1:1.6
SHN2.2	Nitrato	II	$3.2 \cdot 10^{-4}$	-	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	1:2.2
SHN(ScZ)1.3	Nitrato	II	-	$3.2 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	1:1.3
SHN(YScZ)1.3	Nitrato	II	$8.1 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-3}$	$5.6 \cdot 10^{-3}$	1:1.3

Los productos de síntesis obtenidos se secaron a 60°C/2h en caso de ser necesario para su posterior tratamiento o caracterización. Tanto los tratamientos térmicos de síntesis, como el secado de los productos se llevaron a cabo en una estufa con programador automático (Binder, Alemania). Mientras que los tratamientos térmicos de calcinación de los polvos se realizaron en una mufla Termiber con programador automático de temperatura Eurotherm. En ambos casos los tratamientos, secado y calcinación, se realizaron en aire.



**Figura II.3. Fotografía de la estufa utilizada para llevar a cabo las síntesis hidrotermales en condiciones subcríticas.**

### **II.1.1.2 Condiciones supercríticas**

La síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas requiere un reactor específico que sea capaz de alcanzar temperaturas y presiones supercríticas y que además posea una gran resistencia a la corrosión. El reactor utilizado en esta memoria, cuyo esquema se muestra en la Figura II.4, fue construido y diseñado por el grupo de trabajo del Profesor Ammyn S. Teja (Universidad de GeorgiaTech, Atlanta, EEUU). El reactor consta de dos depósitos, uno de ellos para almacenar la mezcla precursora de las sales metálicas y el otro para almacenar el agua destilada, El agua destilada y la mezcla precursora son propulsadas al punto de mezcla mediante la acción de dos bombas de

alta presión (Isco HP Syringe Pump 260D y HP Syringe 100DX, Isco Inc., Lincoln, Nebraska, EEUU). La presión de ambos flujos se controla mediante un controlador de presión que está situado al final del reactor (Tescom 26-1722-24, Tescom Corporation., Elk River, Minnesota, EEUU). El agua destilada se calienta previamente hasta la temperatura deseada mediante dos calentadores eléctricos situados entre la bomba y el punto de mezcla. En el caso de los estudios en los que se varió la temperatura de reacción entre 350- 400 °C a 30MPa, las velocidades de flujo del agua destilada y de la mezcla de reacción se fijaron en 5 y 6 mL/min, respectivamente. Tan pronto como la mezcla de reacción alcanza la temperatura de reacción, la reacción hidrotermal tiene lugar obteniéndose las partículas de YSZ. Dicha reacción tiene lugar en un reactor de tubo de acero inoxidable de 11.5 cm<sup>3</sup> de volumen.

En el caso de los experimentos llevados a cabo a presión de reacción variable (25-35 MPa), la temperatura de reacción y la velocidad de flujo del agua y de la mezcla precursora se mantuvieron constantes e igual a 350 °C y, 5 y 6 mL/min, respectivamente. Una vez que la reacción hidrotermal tiene lugar en el tiempo de reacción seleccionado (1 min), el producto de reacción se enfría hasta alcanzar la temperatura ambiente al final del reactor. La variación de la velocidad de flujo del agua destilada y de la mezcla precursora permiten ajustar diferentes tiempos de reacción (*tr*) atendiendo a la siguiente ecuación,

$$tr = \frac{V\rho}{F} \quad \text{ec. II-1}$$

donde *tr*, el tiempo de residencia de la mezcla en el reactor e (s), *V* el volumen del reactor (m<sup>3</sup>), y *F* la velocidad de flujo total, es decir, la velocidad de flujo de la mezcla precursora mas la velocidad de flujo del agua destilada (kgs<sup>-1</sup>). En el presente estudio se han realizado ensayos de variabilidad del tiempo de reacción ente 30 y 90s.

Por último, los experimentos en los que se varió la concentración de reacción (2.2·10<sup>-3</sup> - 2.2·10<sup>-2</sup> molL<sup>-1</sup>), a 350 °C y 30MPa, se realizaron variando la concentración de la mezcla almacenada en el tanque y manteniendo las velocidad de flujo del agua destilada y de la mezcla precursora constantes e iguales a 5 y 6 mL/ min, respectivamente.

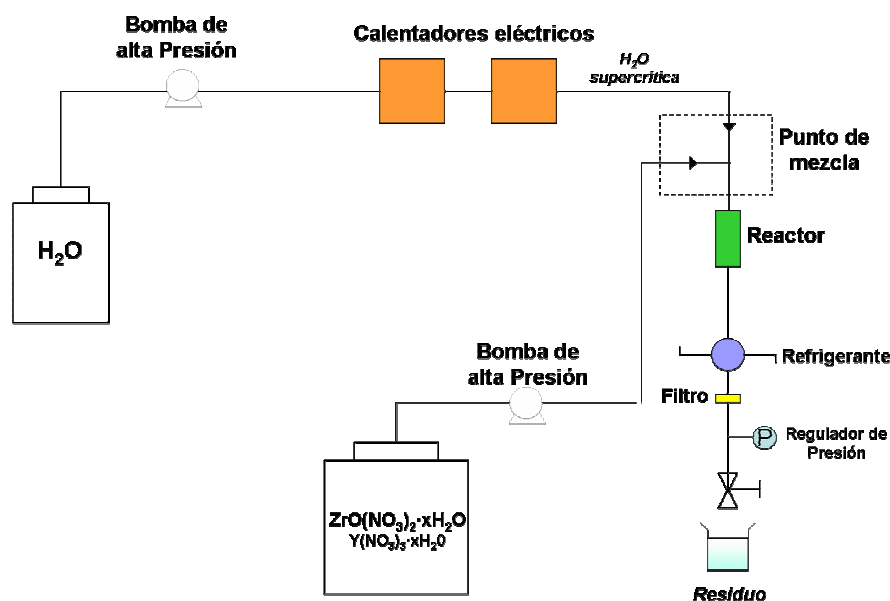


Figura II.4. Esquema del sistema de reactor de flujo.

Las partículas sintetizadas se van depositando en el filtro del reactor. Una vez que la síntesis ha terminado, las partículas se recogen en 20 mL de agua destilada. Las partículas suspendidas en agua destilada formarán el sistema que denominaremos “filtro”. Al pH de este sistema le denominaremos  $pH_{\text{filtro}}$  para distinguirlo del pH de las aguas residuales al que denominaremos  $pH_r$ .

En el presente trabajo, se han llevado a cabo nueve síntesis combinando temperaturas de reacción de 350, 380 y 400 °C con presiones de 25, 30 y 35 MPa, tiempos de reacción de 30, 60 y 90s y concentraciones iniciales de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  de  $2.2 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.21 \cdot 10^{-3}$  y  $2.2 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ . La Tabla II.2 muestra la nomenclatura que se ha utilizado a lo largo de la memoria para denominar las síntesis realizadas en condiciones supercríticas en diferentes condiciones.



Tabla II.2. Condiciones de reacción para cada una de las síntesis realizadas.

Síntesis	T (°C)	P (MPa)	t <sub>r</sub> (s)	[ZrO <sup>2+</sup> ] (molL <sup>-1</sup> )	ρ <sup>[208]</sup> (g·cm <sup>-3</sup> )
SHSup-REF	350	30	60	2.2 10 <sup>-3</sup>	0.644
SHSup-T380	380	30	60	2.2 10 <sup>-3</sup>	0.534
SHSup-T400	400	30	60	2.2 10 <sup>-3</sup>	0.357
SHSup-P25	350	25	60	2.2 10 <sup>-3</sup>	0.625
SHSup-P35	350	35	60	2.2 10 <sup>-3</sup>	0.659
SHSup-tr30	350	30	30	2.2 10 <sup>-3</sup>	0.644
SHSup-tr90	350	30	90	2.2 10 <sup>-3</sup>	0.644
SHSup-C1.210 <sup>-2</sup>	350	30	60	1.2 10 <sup>-2</sup>	0.644
SHSup-C2.2 10 <sup>-2</sup>	350	30	60	2.2 10 <sup>-2</sup>	0.644

## II.1.2 Estudio del comportamiento coloidal

### II.1.2.1 Polvos de partida

Los polvos de partida que se han empleado en el estudio del comportamiento coloidal se enumeran a continuación:

i. Polvo comercial de YSZ nanométrica. Como material de referencia y con objeto de sistematizar el procedimiento de preparación de las suspensiones de nanopartículas, se ha seleccionado una ZrO<sub>2</sub> comercial de estructura cúbica, de composición nominal 92/8% mol de ZrO<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y tamaño nanométrico (Nanoamorphous, USA), que denominaremos YSZnanoamor. Las nanopartículas son esféricas y están formadas por aglomerados con un tamaño aproximado de 55-65 nm. El polvo nanométrico tiene una superficie específica entre 16-20 m<sup>2</sup>g y una densidad en torno a 5.77- 5.83 gcm<sup>-3</sup>.

ii. Soles y polvos obtenidos por síntesis hidrotermal:

a. En concisiones subcríticas:

1. YSZ sintetizada a partir de cloruros utilizando el tratamiento térmico II y diferentes relaciones molares de Urea.
2. YSZ sintetizada a partir de cloruros utilizando el tratamiento térmico II y diferentes relaciones molares de Urea

- b. en concisiones supercríticas. Se han realizado estudios de estabilidad utilizando las nanopartículas sintetizadas en las síntesis SHSup-REF, SHSup-T380, SHSup-P35 y SHSup-C1.21·10<sup>-2</sup>.

A los polvos y suspensiones se les denominará en la memoria como las síntesis de las que proceden.

### **II.1.2.2 Dispersantes**

Los dispersantes utilizados para estudiar las condiciones de estabilidad de las suspensiones fueron dos:

- i. Urea, (calidad de reactivo analítico, Panreac, España), con peso molecular de 90.09 g·mol<sup>-1</sup>.
- ii. Polietilenimina, (PEI Sigma, España), de peso molecular 10000D.

### **II.1.2.3 Preparación de las suspensiones**

Las suspensiones de nanopartículas comerciales y sintéticas se prepararon en función de la técnica experimental utilizada para su estudio, esto es, determinación del tamaño de partícula nanométrico y determinación del potencial zeta, cuyos detalles se especifican en el apartado siguiente.

Los protocolos expuestos a continuación son los protocolos generales de medida que podrán sufrir variaciones en función de las características del sistema partícula-disolvente-dispersante, que se vaya a medir.

Las suspensiones de partículas comerciales se prepararon en agua destilada mientras que, las suspensiones de partículas sintéticas se prepararon por dilución en agua destilada a partir de las suspensiones de las nanopartículas en el propio medio de post-reacción.

A continuación se listan los protocolos de medida

- i. Determinación del potencial zeta:
  - a. Polvo comercial:
    - 1. Preparación de una suspensión de 0.1 g·L<sup>-1</sup> de polvo en KCl 10<sup>-2</sup> M.
    - 2. Ajuste del pH de la suspensión con HCl/KOH.
    - 3. Aplicación de ultrasonido.

4. Homogeneización/ Estabilización en un agitador orbital.
5. Determinación del pH y del Potencial Zeta.
- b. Polvo de síntesis (Soles / Suspensiones en el medio de post-reacción):
  1. Ajuste del contenido en sólidos por dilución en  $\text{KCl } 10^{-2} \text{ M}$ .
  2. Adición de dispersante, si procede.
  3. Ajuste de pH con  $\text{HCl/KOH}$  o con  $\text{HNO}_3/\text{KOH}$ .
  4. Aplicación de ultrasonido.
  5. Homogeneización/ Estabilización en un agitador orbital.
  6. Determinación del pH y el potencial zeta.
- ii. Determinación del tamaño medio de partícula:
  - a. Polvo comercial:
    1. Preparación de una suspensión de polvo a la concentración óptima de medida.
    2. Ajuste del pH de la suspensión ( $\text{HCl/KOH}$ ).
    3. Aplicación de ultrasonido.
    4. Determinación del pH y del tamaño medio de partícula.
  - b. Polvo de síntesis (Soles / Suspensiones en el medio de post-reacción):
    1. Preparación de la suspensión con un contenido en sólidos óptimo, por dilución en agua destilada.
    2. Adición del dispersante si procede.
    3. Ajuste de pH con  $\text{HCl/KOH}$  o con  $\text{HNO}_3/\text{KOH}$ .
    4. Aplicación de US.
    5. Homogenización/ estabilización mediante agitación continua y constante en un agitador orbital.
    6. Determinación del pH y del tamaño medio de partícula.

Este protocolo favorece la adsorción del dispersante en las condiciones post-reacción, mientras que el posterior ajuste del pH determina el grado de polarización del dispersante.

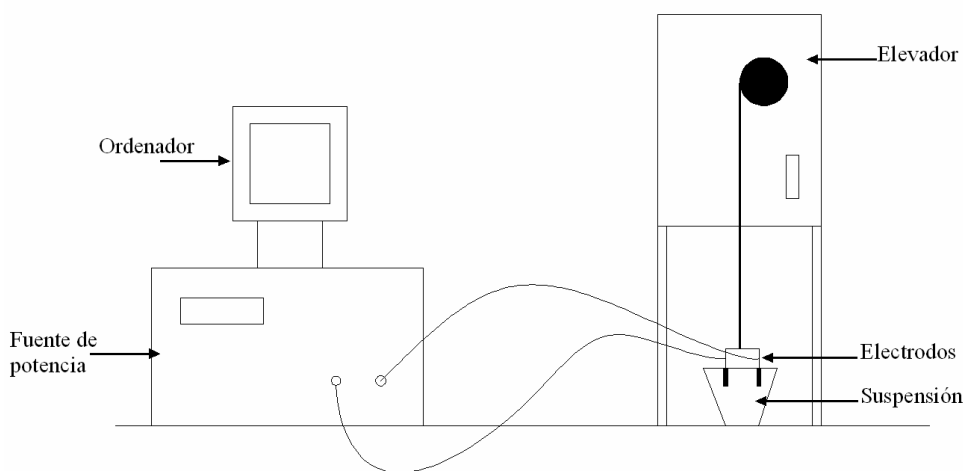
Se ha considerado otro protocolo en el que se modifica la superficie antes de anclar el dispersante, variando las etapas:

1. Ajuste de pH con  $\text{HCl/KOH}$  o con  $\text{HNO}_3/\text{KOH}$ .
2. Aplicación de US.
3. Adición del dispersante si procede.

## II.1.3 Ensamblaje de nanoestructuras densas en película delgada por deposición electroforética (EPD)

### II.1.3.1 Equipo de trabajo

Para realizar el conformado por EPD se ha dispuesto de un equipo que consta principalmente de una célula electroforética, una fuente de potencia y un elevador con conexión a la celda de trabajo (Figura II.5).



**Figura II.5. Representación esquemática del equipo de EPD**

La fuente de potencia utilizada fue una fuente de alto voltaje (Keithley 6220, EEUU) con un límite superior en potencial aplicable de 1000 V.

La celda electroforética, consiste en un vaso de precipitados en el que se introduce 35 mL de la suspensión y se sumergen los dos electrodos. Durante el proceso ambos electrodos están separados por una distancia de 2 cm, paralelos entre sí (Figura II.6). Los electrodos utilizados para el conformado por deposición electroforética han sido elegidos por sus características conductoras, térmicas y superficiales, y su versatilidad dentro del proceso. Los sustratos de deposición utilizados han sido láminas de níquel, níquel recubierto con Ag, esmalte recubierto de Ag y acero electropulido de área: 2cm x 2cm.

El contra electrodo ha sido en todos los casos una lámina de Pt de 2.5cm x 2.5cm.

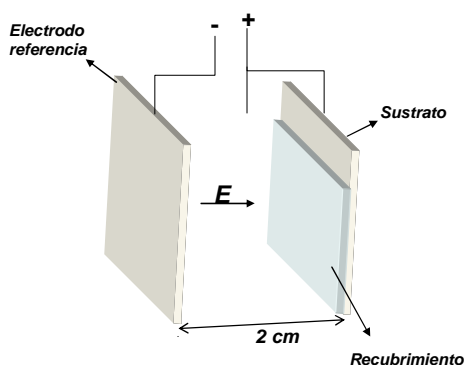


Figura II.6. Esquema de la disposición de los electrodos dentro de la célula electroforética

Ambos electrodos se encuentran anclados al ascensor del equipo de trabajo. El elevador utilizado es de fabricación propia y consiste en un armazón vertical y un hilo del que se suspende el soporte de los electrodos. Controla el sentido y la velocidad con que descienden o ascienden los electrodos para introducirlos o sacarlos de la suspensión.

Por último, la agitación magnética, permite homogeneizar el contenido de la celda electroforética evitando gradientes de concentración y cargas en el entorno del electrodo de trabajo o sustrato. Su velocidad no debe ser excesivamente alta para evitar que interfiera en el movimiento de las partículas durante el proceso.

### II.1.3.2 Procedimiento de trabajo

Los ensayos de EPD consisten básicamente en introducir la suspensión preparada en la celda electroforética manteniéndola en agitación mecánica. Colocar los electrodos en los enganches del ascensor y utilizar el panel de control para subirlos o bajarlos.

La fuente de potencia permite ajustar los parámetros de intensidad y voltaje, se selecciona el valor elegido para uno de ellos y se acciona el dispositivo que permite el paso de corriente. Mediante un cronómetro se controla el tiempo que dura el proceso y una vez terminado se desconecta la fuente, y se extraen los electrodos mediante el elevador.

Posteriormente, las películas preparadas por EPD se dejan secar al aire y se caracterizan por Microscopia de Fuerzas Atómicas (AFM) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

### **II.1.3.3 Suspensiones**

La preparación de las distintas suspensiones en el propio medio de post-reacción se realizó atendiendo al siguiente procedimiento:

1. Se prepara una suspensión por homogeneización mediante agitación magnética de las partículas en el medio de post-reacción a pH 5 ( $\text{HNO}_3$ ), con un contenido en sólidos de  $0.56\text{gL}^{-1}$ .
2. Aplicación de 2 min de US.
3. Adición del dispersante (Urea o PEI).
4. Estabilización / homogeneización del sistema durante 20 h.
5. Aplicación de 2 min de US.
6. 20 min de homogenización en un agitador magnético.
7. Conformado por EPD.

## **II.2 Técnicas de caracterización**

### **II.2.1 Caracterización del polvo**

#### **II.2.1.1 Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG)**

El análisis térmico diferencial (ATD) se basa en el registro de la temperatura de la muestra en cuestión y de un material de referencia, en este caso,  $\alpha$ -alúmina, cuando ambos materiales se calientan o enfrían a una velocidad constante en atmósfera controlada. La diferencia entre la temperatura de la muestra con respecto a la de referencia se debe a fenómenos de absorción de energía, procesos endotérmicos, o de desprendimiento de energía, proceso exotérmico. Por otro lado, la termogravimetría (TG) detecta variaciones de peso de la muestra que se producen durante el tratamiento térmico. Ambos procesos están fuertemente influenciados por la velocidad de calentamiento/ enfriamiento empleada.

El estudio mediante ATD-TG de los polvos secos se realizó en aire hasta  $1000^\circ\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y se abordó con dos equipos: uno de ellos un ATD-ATG-7, Perkin Elmer (EEUU) y el otro TA Instruments STD Q600 (EEUU).

### II.2.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas de los materiales se ha llevado a cabo mediante difracción de Rayos X (DRX), ya que cada fase cristalina presenta un difractograma caracterizado por la posición e intensidad de los picos.

El equipo utilizado en esta tesis fue un difractómetro Siemens modelo D5000 (Alemania) con un generador Kristalloflex 710. El programa informático Diffract/AT controla el programa y la adquisición de datos. La radiación empleada es la correspondiente a  $K\alpha_1(\text{Cu})$  con  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ .

Las condiciones del equipo fueron un voltaje de 40 KV y una intensidad de 30 mA. Las muestras en polvo se colocaron sobre un portamuestras de vidrio y se realizaron barridos con un tamaño de paso de  $0.05^\circ$ , en un intervalo de barrido  $2\theta$  de  $20-80^\circ$ , y un tiempo de conteo de 1.5 s. Las medidas se realizaron en modo continuo con rotación de 15 rpm.

La asignación de los picos se realizó empleando fichas ASTM, cuyos números de identificación se recogen en la Tabla II.3.

**Tabla II.3 Fichas ASTM empleadas para los distintos compuestos susceptibles de ser identificados en esta memoria.**

Ficha ASTM	Compuesto/ Fase
01 – 0024	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
85 – 2431	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
83 – 1438	Urea
30 – 1468	$(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$
83 – 0113	$(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}(\text{ZrO}_2)_{0.97}$
71 – 1286	$(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{ZrO}_2)_{0.92}$
83 – 0944	m- $\text{ZrO}_2$

### II.2.1.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica usada en química y en física para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, etc. El efecto Raman se produce cuando la luz choca sobre una molécula e interacciona con la nube de electrones de los enlaces de esa molécula. El fotón incidente excita la molécula

a un estado virtual. Para el efecto Raman espontáneo, la molécula se excita del estado fundamental a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, que genera la dispersión Raman Stokes. Si la molécula ya estaba en un estado excitado, la dispersión Raman se denomina dispersión Raman anti-Stokes.

Para exhibir el efecto Raman, la molécula requiere con respecto a la coordenada vibracional, un cambio en el potencial molecular de polarización o cantidad de deformación de la nube de electrónica. En vista de que el desplazamiento Raman es igual al nivel vibracional que está implicado, la cantidad del cambio de polarizabilidad determinará la intensidad de dispersión Raman.

La dispersión inelástica o Raman de luz monocromática, generalmente de un láser se produce en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano.

Para la identificación de las fases también se ha utilizado la técnica de espectroscopía Raman (FT-Raman, Renishaw, Reino Unido). Como fuente de excitación se ha utilizado un láser de Nd-YAG que emite a una frecuencia de 514.5 nm con una potencia de 25 mW. Los espectros se registraron entre 700-100 cm<sup>-1</sup>.

#### **II.2.1.4 Densidad (ρ)**

La densidad de los polvos cerámicos se ha medido mediante el empleo de la picnometría de gas (He/aire) en un picnómetro Monosorb Multipycnometer de la compañía Quantachrome Corporation (EEUU).

La picnometría de gas determina el volumen de polvo mediante la diferencia de presión ejercida por una cantidad de Helio en una célula de referencia (P<sub>1</sub>) de volumen conocido (V<sub>R</sub>) y la presión ejercida por el mismo gas en una célula de la muestra problema (P<sub>2</sub>) de volumen (V<sub>C</sub>) que contienen el polvo que se desea determinar. El cálculo del volumen se obtiene aplicando la ley de los gases ideales:

$$V_P = (V_C - V_R) \times \left( \frac{P_1}{P_2} - 1 \right) \quad \text{ec. II-2}$$

Conocido el volumen del polvo V<sub>p</sub> con la masa del polvo introducido en el equipo se puede calcular la densidad.



### **II.2.1.5 Superficie específica ( $S_e$ )**

La superficie específica de los materiales en polvo se ha medido con un equipo Monosorb Surface Area de la firma Quantachrome Corporation (EEUU), modelo MS-13. Su funcionamiento se basa en la determinación de la cantidad adsorbida/desorbida de nitrógeno en la superficie del sólido en cuestión, mediante la variación de la conductividad térmica durante el proceso adsorción/desorción. De esta forma es posible conocer la cantidad de nitrógeno adsorbida y desorbida y calcular la superficie específica aplicando la siguiente ecuación:

$$S_e = \frac{V_m S_0}{P} \quad \text{ec. II-3}$$

donde  $S_0$  es la superficie ocupada por 1 mL de adsorbato,  $P$  el peso de la muestra y  $V_m$  el volumen de la monocapa de nitrógeno adsorbido, que se calcula aplicando el modelo de isoterma desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T)<sup>[209]</sup>.

### **II.2.1.6 Espectroscopía infrarroja**

Esta técnica se basa en la absorción de energía debida a cambios en el estado vibracional de las moléculas de la muestra. La zona del espectro que se estudia mediante esta técnica está comprendida entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  (valores expresados en número de onda).

Los espectros de IR se llevaron a cabo sobre las muestras en polvo utilizando la técnica de dilución en KBr. Dichos análisis se realizaron en un equipo Nicolet 20SXC Spectrometer de la casa Termo Fischer Scientific (EEUU).

### **II.2.1.7 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS o ESCA)**

Se basa en la medida de la energía asociada a la eliminación de un electrón cuando la muestra se irradia con rayos X ( $\sim 10^3 \text{ eV}$ ). Mediante esta técnica se eliminan electrones de los orbitales más internos, por lo que permite determinar estados de energía del átomo, en una molécula o libre. Como estos estados varían muy poco en energía al pasar del átomo libre a cualquiera de sus compuestos, el espectro es característico de la presencia del elemento. La medida se efectúa sobre sólidos.

Los espectros XPS de los polvos obtenidos por síntesis hidrotermal y calcinados en aire a 300 °C durante 30 min, se registraron con un espectrómetro VG Escalab 200R. Dicho espectrómetro está equipado con un analizador de electrones hemisférico que utiliza la radiación de Mg K $\alpha$  ( $h\nu = 1253.26\text{eV}$ ) como fuente de excitación de rayos X. Todas las energías de ligadura (BE) se determinaron tomando como referencia el pico de C 1s a la energía de 284.5 eV, correspondiente a hidrocarburos del ambiente. Esta referencia proporciona valores de energías de enlace con un error de  $\pm 0.2\text{ eV}$ .

### **II.2.1.8 Tamaño de partícula**

El tamaño medio ( $dv_{50}$  y  $dn_{50}$ ) y la distribución del tamaño de partícula de los polvos se obtuvieron empleando un analizador de pulso láser de Malvern, Zetasizer Nano ZS (Reino Unido) basado en la dispersión dinámica de luz (DDL). Esta técnica también llamada espectroscopía de correlación de fotones (PCS), mide el movimiento browniano de las partículas y lo relaciona con el tamaño de las partículas.

Se emplea para medir tamaños de partícula entre 0.6 nm y 6  $\mu\text{m}$ . La fuente de luz es un láser que tiene una longitud de onda de 633 nm. Cuando un grupo de partículas es iluminado por un láser, las partículas dispersan la luz en todas las direcciones, formándose un gran número de ondas de dispersión. Las diferentes ondas interaccionan entre sí de manera constructiva o destructiva (sumándose o cancelándose, respectivamente) generando un patrón de luz-oscuridad. Las partículas que generan este patrón tienen un movimiento continuo browniano que depende del tamaño de las mismas: las partículas pequeñas se mueven rápidamente mientras que las partículas grandes se mueven lentamente. Por esta razón, las fluctuaciones de la intensidad de los patrones luz-oscuridad están relacionadas con el tamaño de partícula. El equipo mide la velocidad de fluctuación de la intensidad y bien relaciona con el tamaño de las partículas a partir de la ecuación de Stokes-Einstein:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad \text{ec. II-4}$$

donde  $d(H)$  es el radio hidrodinámico,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta,  $\eta$  la viscosidad y  $D$  el coeficiente de difusión translacional.

La preparación de las muestras es complicada y varía en cada caso. En general, todas las muestras fueron preparadas en medio acuoso utilizando diferentes cantidades de dispersante y tiempo de ultrasonido.

#### **II.2.1.9 Diámetro de BET**

Este valor se calcula a partir de los valores determinados de superficie específica ( $S_e$ ) y densidad ( $\rho$ ) atendiendo a la siguiente ecuación<sup>[210]</sup>:

$$d_{BET} = \frac{6}{S_e \rho} \quad \text{ec. II-5}$$

#### **II.2.1.10 Factor de aglomeración**

A partir del diámetro de BET y el diámetro medido experimentalmente  $d_{v50}$  se calcularon los factores de aglomeración de los polvos según la ecuación<sup>[210]</sup>:

$$F_a = \frac{d_{v50}}{d_{BET}} \quad \text{ec. II-6}$$

#### **II.2.1.11 Microscopía electrónica (MET, MEB y MEB-EC)**

Las técnicas de microscopía electrónica proporcionan información sobre características topográficas, morfología, distribución de fases e incluso composición elemental (si existe el dispositivo adecuado) de las muestras. En este caso, se ha observado la morfología tanto del polvo comercial como del obtenido por síntesis hidrotermal, así como la microestructura de las fracturas y superficies de los recubrimientos en verde conformados por deposición electroforética (EPD).

La microscopía electrónica de transmisión (MET) se empleó para la caracterización de muestras del polvo nanométrico comercial y sintético, preparadas en suspensión acuosa, y sometidas a un tiempo óptimo de ultrasonido. Los equipos utilizados para ello fueron dos. Un microscopio electrónico de transmisión Hitachi H7100, 125KV (Japón). En este microscopio se recogen dos tipos de imágenes, las de campo claro que corresponden al haz transmitido, y por tanto a zonas de la muestra más

delgadas o menos densas, y campo oscuro, que representa los electrones dispersados o difractados, y que correspondería a las zonas más densas del materia. El otro microscopio utilizado es un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución de 200 kV, JEOL JEM-2011.

El estudio de microscopía electrónica de barrido (MEB) se ha llevado a cabo en un microscopio de emisión de campo Hitachi S-4700 Scanning Electron Microscope. Este microscopio tiene un poder de resolución de 15 Å, una profundidad de campo de 10 Å y un voltaje de aceleración que varía entre 0.5 - 30 kV.

Los recubrimientos en verde obtenidos mediante conformado por EPD se trataron con una fina capa de oro (~100 Å) y se unieron al portamuestras con grafito. De esta forma se asegura la conducción eléctrica. Las medidas se realizan utilizando un haz de electrones focalizados que se aceleran a alta energía. Las trayectorias y energías de los electrones acelerados se orientan e igualan mediante lentes electromagnéticas y aperturas hasta que inciden sobre la muestra. La interacción con la muestra genera una señal que es función de los electrones retrodispersados o secundarios.

#### **II.2.1.12 Análisis por dispersión de energía (EDS o EDX)**

Este tipo de análisis químico está incluido en los microscopios electrónicos de barrido y de transmisión cuyas características se han detallado en el apartado anterior. Este análisis se basa en la interacción de los electrones con la materia, que al incidir provocan una ionización de la misma, generando una radiación de rayos X característica, que depende del nivel atómico.

En esta memoria de Tesis, el análisis por energía dispersiva se utilizó en los polvos nanométricos de circonita dopada con itria y con itria/escandia obtenidos por síntesis hidrotermal para comprobar que la relación  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2/\text{Sc}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  se mantiene constante. En todos los casos el análisis se realizó de manera puntual, situando el “spot” en el lugar deseado. El valor mínimo analizable está comprendido entre 500-1000 ppm, en función de las condiciones de preparación de la muestra y de la adquisición de datos. El error de estas medidas suele situarse en torno al 10%, aunque depende del compuesto analizado.

## **II.2.2 Caracterización de las disoluciones precursoras y de las suspensiones**

### **II.2.2.1 Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)**

La técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (TXRF) se basa en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de una muestra mediante una fuente de rayos X. Los átomos presentes en la muestra analizada son excitados de modo que, los electrones de las capas internas son arrancados o promocionados a niveles de energía superiores. Los electrones de otras capas minimizan su energía ocupando los huecos electrónicos que quedan libres, de tal forma que la energía asociada a dichas transiciones se re-emiten en forma de fotones. A estas emisiones se las conoce como emisiones de fluorescencia o radiación secundaria y presentan unas energías características del átomo que las genera y una intensidad que depende directamente de la concentración de dicho átomo en la muestra. El resultado es un espectro de dispersión de energía, donde aparecen simultáneamente todas las líneas asociadas a los elementos químicos presentes. Analizando la posición de los máximos de intensidad, se identifican los elementos presentes (Análisis Cualitativo), integrando cada uno de los perfiles elementales se obtienen sus proporciones másicas y añadiendo un elemento patrón de concentración conocida se obtiene la cuantificación de dichos elementos (Análisis Cuantitativo).

Esta técnica de análisis ha sido utilizada en esta memoria tanto para la estandarización de las disoluciones de las sales metálicas precursoras, como para la determinación cuantitativa de los elementos Zr, Y y Sc disueltos en las aguas madres (medio de post-reacción). Dichas medidas han sido realizadas utilizando un espectrómetro de TXRF EXTRA-II, Rich & Seifert (Germany).

### **II.2.2.2 Potencial zeta ( $\zeta$ )**

La determinación del potencial zeta se realizó con el equipo Malvern Zetasizer Nano ZS (Reino Unido), combinando las técnicas de electroforesis y la velocimetría láser Doppler, llamada electroforesis láser Doppler.

Esta técnica mide la velocidad con la que se mueven las partículas en el seno de un líquido cuando se aplica un campo eléctrico, provocando el desplazamiento de

dichas partículas hacia el electrodo de carga opuesta generando un movimiento viscoso en sentido contrario. Cuando ambos movimientos se equilibran, la partícula se desplaza con velocidad constante. Esta velocidad se denomina movilidad electroforética ( $U_E$ ) se relaciona con el potencial zeta ( $\zeta$ ) mediante la ecuación de Henry,

$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta f(Ka)}{3 \eta} \quad \text{ec. II-7}$$

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica,  $\eta$  la viscosidad,  $\zeta$  el potencial zeta y  $f(Ka)$  la función de Henry que, empleando la aproximación de Smoluchowski tiene un valor de 1.5.

La luz dispersada por la muestra a un ángulo de  $17^\circ$  se combina con un haz de referencia provocando fluctuaciones en la intensidad de la señal, siendo la velocidad de las fluctuaciones proporcional a la velocidad de las partículas.

Las medidas de potencial  $\zeta$  se llevaron a cabo sobre suspensiones en KCl  $10^{-2}$  M, utilizado como electrolito inerte y para mantener constante la fuerza iónica del medio. El pH de las suspensiones se modificó mediante la adición de KOH y HCl  $10^{-1}$  M en la suspensiones de partículas obtenidas a partir de cloruros (SHCl), y KOH y HNO<sub>3</sub>  $10^{-1}$  M en el caso de las suspensiones de partículas obtenidas por síntesis hidrotermal a partir de nitratos (SHN). Las medidas se efectuaron tras un periodo de 24 horas de agitación constante en un mezclador orbital para que las partículas alcancen un equilibrio superficial en el que se haya formado completamente la doble capa. El número de medidas por cada muestra fue igual o superior a 3, rellenando la celda de medida con muestra fresca cada vez. El error estimado para cada medida es el  $\pm 5$  mV.

Las medidas de pH se han realizado con una sonda 691pHmeter,  $\Omega$ Metrohm (Suiza) con un error instrumental asociado de  $\pm 0.1$  unidades de pH. La conductividad de las suspensiones se ha determinado con un conductímetro WTW (Alemania) que tiene un error asociado de  $\pm 5 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

## II.2.3 Caracterización de las películas

### II.2.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Ver sección II.2.1.11

### II.2.3.2 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM)

El microscopio de fuerzas atómicas, cuyo acrónimo es AFM del término anglosajón *Atomic Force Microscope*, es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons. Se utiliza para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones nanométricas.

En la Figura II.7.a se muestra un esquema del microscopio de fuerza atómica utilizado (Cervantes, NANOTEC Electrónica, España). El microscopio está formado por: un láser, una micropalanca, un fotodetector y un piezoeléctrico. Su funcionamiento se basa en el registro continuo de la topografía de la muestra mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200  $\mu\text{m}$  (Figura II.7.b)

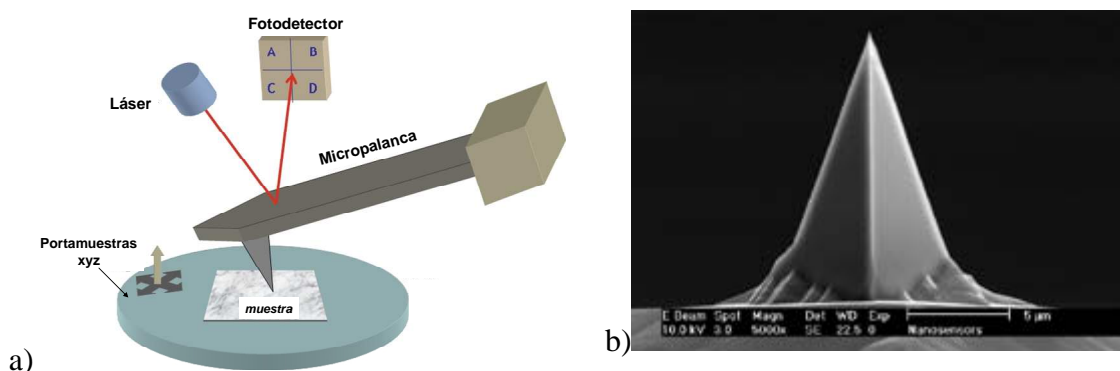


Figura II.7. Esquema a) del microscopio de fuerzas atómicas y b) de la micropalanca

El AFM puede realizar dos tipos de medidas: imagen y fuerza. En el **modo de imagen** la superficie es barrida en el plano de la superficie (X-Y) por la punta. Durante el barrido la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie muestral provoca una flexión del listón. Esta flexión es registrada por un sensor adecuado (normalmente balanza óptica) y la señal obtenida se introduce en un circuito o lazo de realimentación. Este último controla un actuador piezoeléctrico que determina la altura (Z) de la punta sobre la muestra de forma que la flexión del listón se mantenga a un nivel constante. Representando la altura de la punta (Z) frente a su posición sobre la muestra (X, Y) es posible trazar un mapa topográfico de la muestra  $Z=Z(X, Y)$ . La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. En **medidas de fuerza** la punta se hace oscilar verticalmente mientras se registra la flexión del listón.

Debido a que las muestras analizadas son pulvulentas, se han captado imágenes en modo dinámico, con una punta Nanosensor PPP - NCH(Suiza).



## Capítulo III Resultados y discusión

### III.1 Síntesis hidrotermal en condiciones subcríticas diluidas de partículas base $\text{ZrO}_2$ en los sistemas YSZ, ScSZ, e YScSZ

Los objetivos parciales que se persiguen en este apartado son: el papel de la urea en la síntesis, la determinación de las concentraciones y precursores óptimos para un máximo rendimiento de la reacción, la influencia de los precursores empleados en los productos finales de la reacción y del pH para la obtención de circonita cúbica como fase única de la composición deseada.

#### III.1.1 Síntesis de YSZ en condiciones suaves

La síntesis hidrotermal utilizando urea como acelerador<sup>[137]</sup> se enmarca dentro del grupo de síntesis caracterizadas por transcurrir en condiciones suaves, ya que, la adición de este reactivo orgánico a la disolución de las sales metálicas precursoras (mezcla de reacción) no modifica el pH inicial de la misma.

##### III.1.1.1 Selección de las condiciones de partida

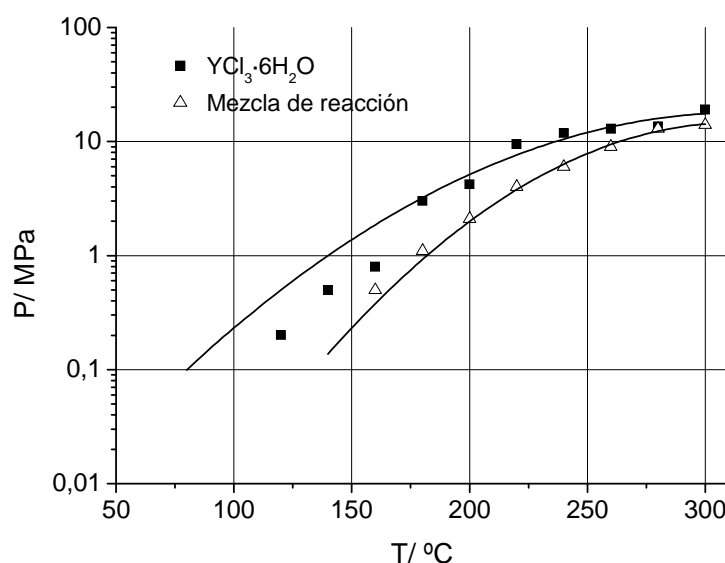
La síntesis hidrotermal de YSZ en condiciones subcríticas consta de dos etapas al igual que la síntesis de otros materiales oxídicos. En la primera etapa tienen lugar los procesos de hidroxilación/ condensación de los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  seguidos de las coprecipitación del óxido formado. A continuación, en una segunda etapa que transcurre a mayor temperatura que la primera, tiene lugar su cristalización. De esta forma, se obtiene directamente el polvo de YSZ cristalino<sup>[149]</sup>, evitando así una etapa posterior de calcinación<sup>[211]</sup>. Las características del polvo de YSZ obtenido, como el tamaño de cristal, las fases cristalinas, la distribución del tamaño de partícula, el grado de aglomeración y la fortaleza de los aglomerados se controlan a través del pH al final de la reacción, de la concentración de los reactivos de partida, y de la presión, volumen temperatura y tiempo<sup>[137, 142]</sup>, empleados durante la síntesis.

En la síntesis hidrotermal de YSZ y YScSZ se utilizan habitualmente como precursores sales metálicas de cloruros o nitratos indistintamente<sup>[212-214]</sup>. Hasta el momento no se ha encontrado en la bibliografía ningún estudio sobre la influencia que puede tener el anión  $\text{Cl}^-$  o el anión  $\text{NO}_3^-$  en la síntesis hidrotermal de circonita. Por lo tanto, parte de este capítulo se dedicará al estudio de la posible influencia que ejerce el precursor sobre el producto final. En condiciones subcríticas, normalmente se utiliza, además de las sales metálicas de los cationes  $\text{Zr}^{4+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  para la síntesis hidrotermal de YSZ, un reactivo adicional para aumentar la velocidad de la etapa de coprecipitación y de esta forma, disminuir el tiempo del proceso hidrotermal<sup>[143]</sup>. La urea es uno de los reactivos más utilizados: proporciona unas condiciones de síntesis suaves ya que no altera el pH de la mezcla de reacción cuando se adiciona, sino que se hidroliza lentamente en disolución, e incrementa la concentración de  $\text{OH}^-$  en el medio cuando se calienta la mezcla entre 80 y 100 °C. Las condiciones requeridas para la síntesis hidrotermal de nanopartículas de circonita estabilizada en condiciones suaves han sido estudiadas por distintos autores para disoluciones concentradas de precursores (sales catiónicas) y urea. Por ejemplo, Xu y Zhang<sup>[138]</sup> estudiaron la variación de la concentración de urea y de cationes en la obtención de fase monoclinica como fase secundaria y en el tamaño de cristal en la síntesis hidrotermal de 8ScSZ. Concluyeron que la fracción de fase monoclinica y el tamaño de cristal 8ScSZ aumentan al aumentar la concentración de urea de partida (desde 0.1 hasta 1.5 molL<sup>-1</sup>) manteniendo la proporción  $\text{Me}^+:\text{urea}$  igual a 1:4, siendo  $\text{Me}^+ = \text{ZrO}^{2+}$ . En este mismo trabajo, se estudió también la influencia de la concentración de las sales catiónicas estableciendo, que la proporción de fase monoclinica aumenta al aumentar la concentración de las sales catiónicas de partida (desde 0.05 hasta 0.5 molL<sup>-1</sup>) manteniendo la proporción  $\text{Mn}^+:\text{urea}$  (1:4)<sup>[137-140, 142]</sup>. Uno de los objetivos de este capítulo es estudiar la influencia de la naturaleza de los precursores (cloruros y nitratos) y verificar el papel de pseudocatalizador de la urea en el proceso sintético en condiciones diluidas de nanopartículas de YSZ, ScSZ, y de YScSZ.

De acuerdo con estudios previos<sup>[87, 110, 111, 132, 135-140, 142-148]</sup>, los parámetros determinantes de la síntesis hidrotermal en condiciones suaves para la síntesis de nanopartículas son los siguientes: temperatura del tratamiento térmico, presión, concentración de la disolución de las sales metálicas de partida y concentración de urea.

En esta sección se han utilizado temperaturas de reacción próximas a 100°C, para que la hidrólisis de la urea se produzca de forma lenta y gradual y se obtenga como

producto mayoritario la fase cúbica de la circona<sup>[137-140]</sup>. El intervalo de temperaturas seleccionado varía entre 80 °C y 180 °C dando lugar a presiones entre 0.1 y 0.9 MPa, para un volumen total de mezcla (disoluciones de las sales metálicas de partida y urea) de 250mL. La variación entre la temperatura (T) y presión (P) se recoge en la Figura III.1 donde se ha representado la variación de la T frente a la P para la disolución de una de las sales de partida,  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y para la disolución mezcla de partida de la reacción:  $(\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{urea})$  con relaciones molares de 0.92:0.16:2.2.



**Figura III.1. Variación de la presión frente a la temperatura para una disolución de  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y para la mezcla de reacción.**

Los tratamientos térmicos estudiados en esta tesis han sido dos. Uno de ellos es un tratamiento largo (72h) que transcurre en dos etapas: una de baja temperatura (80°C/24h) y otra de alta (180°C/48h). El otro, es un tratamiento térmico corto, de sólo una etapa de 48h a 180 °C. Dichos tratamiento se estudiaron para determinar la temperatura y el tiempo óptimos de hidrólisis de la urea para lograr que la hidroxilación de todos los cationes se lleve a cabo de forma cuantitativa. En este sentido, se estudiará la optimización de la temperatura de hidrólisis de la urea con el objetivo de que transcurra de forma lenta y controlada permitiendo la hidroxilación de todos los cationes, puesto que poseen cinéticas de reacción diferentes debido a su diferencia de tamaño (Tabla III.1), y al mismo tiempo propiciando la formación de una estructura tridimensional ordenada.

**Tabla III.1. Radios iónicos para un índice de coordinación (VI) de Shannon y Prewitt <sup>[215]</sup>.**

Elemento	Carga Iónica	Radio Iónico (pm)
Zr	+4	0.840
Y	+3	0.104

En este estudio se han utilizado concentraciones de los reactivos de partida diluidas ( $10^{-3}$  - $10^{-4}$ M), con el fin de evitar la formación de circona monoclinica de acuerdo a estudios previos donde se utilizaron disoluciones de las sales metálicas de partida concentradas ( $1\text{-}10^{-1}$ M) <sup>[138]</sup>. En estas condiciones, se han desarrollado dos tipos de síntesis en función del tipo de precursor utilizado: sales metálicas de cloruros o de nitratos.

Por último, se han adicionado diferentes relaciones molares de urea con respecto a la cantidad de catión circonilo ( $\text{ZrO}^{2+}$ ), con el fin de optimizar dicha relación en función del grado de avance de la reacción, es decir, en función del producto de síntesis obtenido, las fases cristalinas y el pH final ( $\text{pH}_f$ ) alcanzado.

### **III.1.1.2 Selección del tratamiento térmico y de la relación molar $\text{ZrO}^{2+}$ :urea en la síntesis de YSZ**

Los precursores de  $\text{ZrO}^{2+}$  utilizados en este trabajo han sido  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar, EEUU),  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (MaTeck, Alemania) y de  $\text{Y}^{3+}$   $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, Alemania),  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (MaTeck, Alemania). A partir de las sales se prepararon las disoluciones acuosas concentradas de los precursores y se estandarizaron mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total. Como reactivo de partida también se ha utilizado una disolución acuosa de urea  $8 \cdot 10^{-2}$  M (Panreac, España). Las disoluciones se almacenaron a temperatura ambiente para preparar, a partir de ellas, las mezclas de síntesis correspondientes.

En la Figura III.2 se muestran los difractogramas de rayos X de las sales precursoras de  $\text{ZrO}^{2+}$  hidratadas. La identificación de los picos de las sales de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Figura III.2.a) y  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (Figura III.2.b), se ha realizado utilizando las fichas ASTM 00-001-0024 y 01-085-2431, respectivamente.

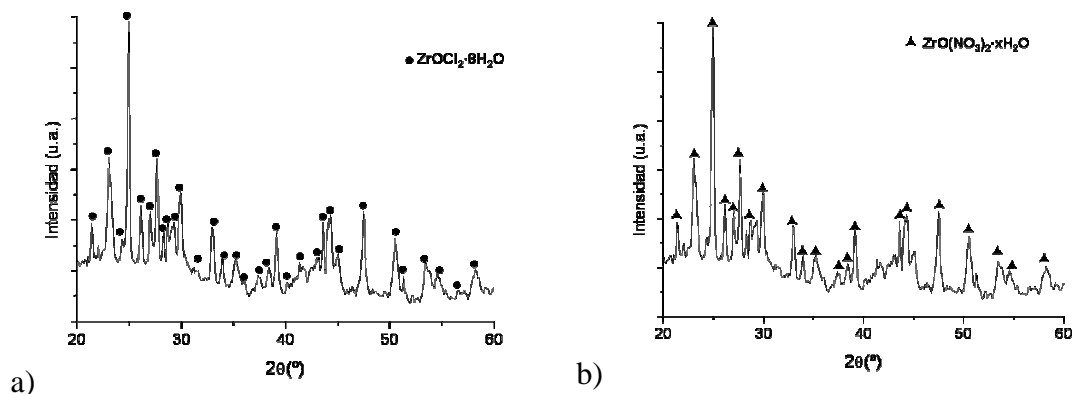


Figura III.2. Difractogramas de rayos X de los precursores de a)  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , b)  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

La caracterización térmica en aire mediante ATD-TG sólo se ha realizado para las sales metálicas de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , ya que, las sales de  $\text{ZrO}^{2+}$  constituyen en todas las reacciones el precursor metálico mayoritario. Dicho análisis se muestra en la Figura III.3.

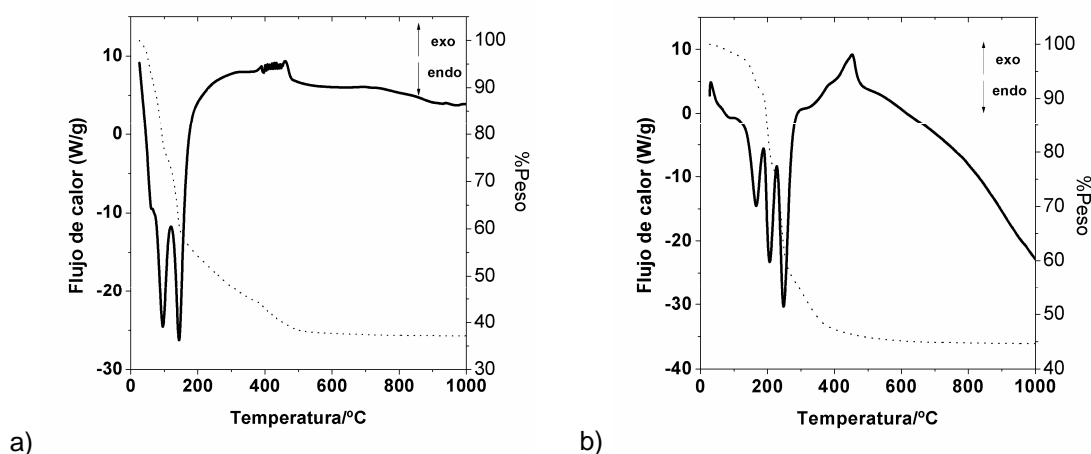
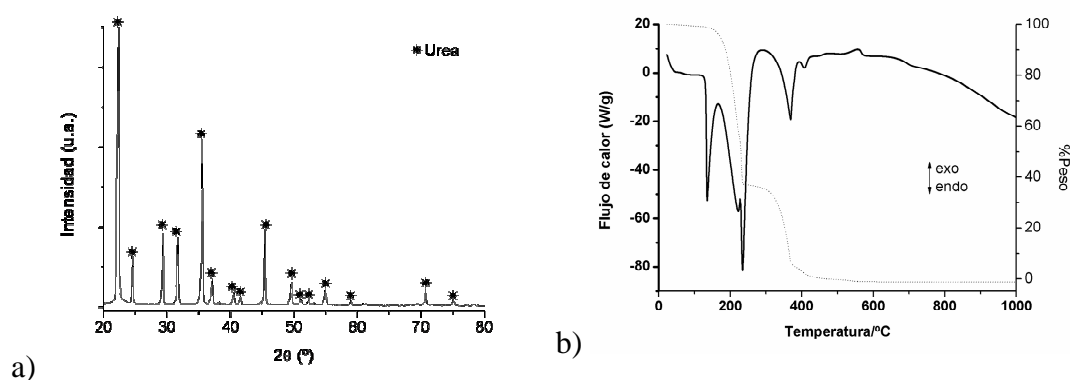


Figura III.3. Curvas de ATD-TG de las sales de a)  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y b)  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

En ambos casos se observa un comportamiento similar. En el caso del cloruro de circonilo hidratado (Figura III.3.a), se observa un proceso en tres etapas. Hasta una temperatura de  $145^\circ\text{C}$ , la pérdida de peso corresponde a la eliminación de distintos tipos de agua<sup>[216]</sup>, produciéndose en dos pasos. El primer pico endotérmico a  $96^\circ\text{C}$  se corresponde con una pérdida de peso del 21.6%. El segundo pico, también endotérmico, a  $144^\circ\text{C}$  y asociado con una pérdida de 15.7%, correspondería a la eliminación total de

agua del compuesto. Por último, la transformación asociada a un pico exotérmico 461 °C se debe a la descomposición de la sal y a la eliminación de  $\text{Cl}_2$  en forma de gas. En este proceso se origina una  $\text{ZrO}_2$  amorfa que a esa temperatura se transforma en  $\text{ZrO}_2$  monoclinica<sup>[105, 217]</sup>, dando lugar al pico exotérmico correspondiente y a una pérdida de peso del 7% asociada a la pérdida de  $\text{Cl}_2$ <sup>[218]</sup>. En el caso del nitrato de circonilo hidratado (Figura III.3.b) se observa un proceso de pérdida de peso en varias etapas. Hasta una temperatura de 400 °C la pérdida de peso de un 52%, asociada a tres picos endotérmicos asimétricos, corresponde a la eliminación simultánea de agua inter e intramolecular y a la eliminación de nitratos<sup>[219]</sup>. A 452.5 °C se observa un pico exotérmico asociado a una pérdida de peso de un 3.5%. Esta transformación se debe a la superposición de dos fenómenos simultáneos. Por un lado, a la descomposición total de la sal y por tanto a la pérdida total del anión nitrato y por otro lado, a la cristalización de la fase monoclinica que es un proceso exotérmico<sup>[105, 217]</sup>. Por lo tanto, el pico exotérmico registrado corresponde a la formación de  $\text{ZrO}_2$  monoclinica.

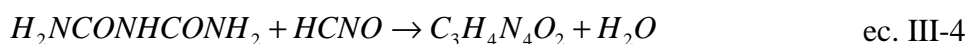
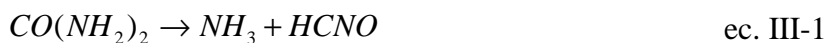
Una vez caracterizadas las sales precursoras, se ha realizado la caracterización del reactivo orgánico que actuará como iniciador de la síntesis, que en este caso es la urea. En la Figura III.4 se muestra el difractograma de rayos X de dicho compuesto. Todos los picos de difracción obtenidos corresponden con los planos de difracción de la urea cristalina tal y como indica la ficha ASTM 83-1438.



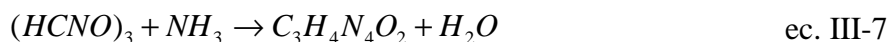
**Figura III.4. Difractograma de rayos X y curva de ATD-TG de la urea**

En la Figura III.4.b se muestra el análisis térmico de la urea mediante un diagrama ATD –TG, en aire. La curva de ATD muestra tres procesos endotérmicos principales. El primer pico endotérmico centrado a ~130 °C no lleva asociada ninguna pérdida de peso y corresponde a la fusión de la urea<sup>[220]</sup>. Por el contrario, los siguientes

procesos endotérmicos llevan asociados en ambos casos pérdidas de peso y están relacionados con procesos de descomposición de la urea. La primera descomposición tiene lugar en el rango de temperaturas entre 154- 263 °C. Este proceso va acompañado de una gran pérdida de peso, ~60%. Según se recoge en la literatura, este proceso podría involucrar las siguientes reacciones<sup>[221]</sup>:

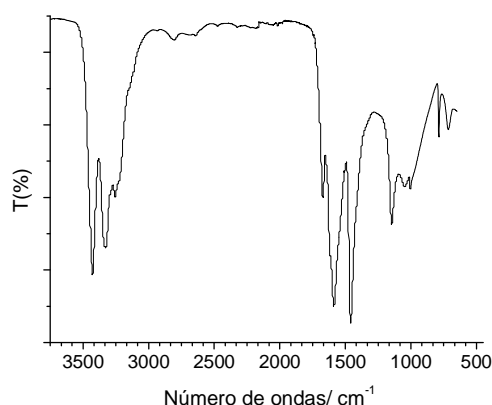


Por último, en el rango de temperaturas entre 400-450 °C tiene lugar el tercer y último proceso endotérmico acompañado de una pérdida de peso de ~40%. Las reacciones de descomposición que pueden estar involucradas en este rango de temperaturas son<sup>[221]</sup>:



El pico endotérmico que aparece en torno a 450 °C y que lleva asociada una pérdida de peso del 8% podría corresponder a la sublimación de la especie  $(C_3H_4N_4O_2)^{[221]}$ .

Por último, en la Figura III.5 se muestra el diagrama de IR de la urea sólida.



**Figura III.5. Espectro de IR de los polvos de urea.**

En el espectro se identifican las bandas características de la urea asociadas a los modos de vibración de los enlaces NH, CO y CN. La asignación del número de onda asociado a cada modo de vibración se indica en la Tabla III.2.

**Tabla III.2. Asignación de los modos de vibración característicos de los enlaces de urea con los números de onda de las bandas identificadas en el espectro de IR (Figura III.5)<sup>[222]</sup>**

<b>v Urea</b> <b>(cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>v<sub>s</sub> (N—H)</b>	<b>v<sub>s</sub> (C=O)</b>	<b>δ (NH<sub>2</sub>)</b>	<b>ρ (NH<sub>2</sub>)</b>	<b>v (CN)</b>
	3437; 3343	1599	1624; 1668	1156; 1057	1466, 1003

Una vez caracterizados los precursores (sales metálicas y urea) se abordará el estudio y la optimización de las condiciones de la síntesis hidrotermal del sistema binario YSZ.

#### **III.1.1.2.1 Síntesis de YSZ a partir de cloruros y su caracterización**

En este estudio se han desarrollado dos tipos de síntesis: con urea, considerando tres relaciones molares de ZrO<sup>2+</sup>:urea (subestequiométrica, estequiométrica y superestequiométrica) y sin adición de urea. En la literatura se ha demostrado que la síntesis hidrotermal de circona cúbica (YSZ) con urea a partir de disoluciones concentradas, requiere un tratamiento térmico constituido por una etapa de baja temperatura (80-100 °C) donde tiene lugar la hidroxilación/ condensación de los cationes metálicos promovida por la hidrólisis de la urea, y una etapa a mayor temperatura (180-200 °C) en la que se produce la cristalización de las partículas sintetizadas<sup>[137-140]</sup>. Sin embargo, no se ha encontrado ningún trabajo en la literatura que emplee un tratamiento térmico similar en condiciones diluidas, por esta razón, en las condiciones extremas de concentración de urea (sin urea, urea superestequiométrica), se



han ensayado dos tratamientos térmicos que se diferencian entre sí en la utilización o no de una etapa de baja temperatura (80 °C/ 24 h). El tratamiento térmico que consta de una sola etapa, 180 °C/48 h, se ha denominado tratamiento térmico (I), mientras que el que se realiza en dos etapas se ha denominado tratamiento térmico (II).

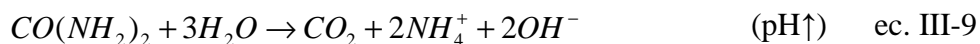
Después de realizar los distintos procesos hidrotermales, se han obtenido dos productos diferentes en función de la relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea utilizada. En los casos en los que no se añade urea el producto final es un sol [síntesis SHC10.0(I) y SHC10.0(II)]; por el contrario, en los casos en que la síntesis se realiza en presencia de urea se obtiene un polvo sedimentado en el fondo del reactor [SHC11.0(I), SHC12.2(I), y SHC12.2(II)].

En la Tabla III.3 se muestran los resultados analíticos de las aguas madres ( $\text{pH}_f$  y concentraciones de los cationes circonio e itrio (en medio acuoso) con distinto grado de solvatación:  $\text{Zr(IV)}_{ac}$  e  $\text{Y(III)}_{ac}$ ) y los productos de reacción obtenidos (sol o polvo). Las superficies específicas ( $S_e$ ) y densidades ( $\rho$ ) de los polvos sintetizados fueron determinadas tras el secado del polvo a 60 °C en aire durante 2h.

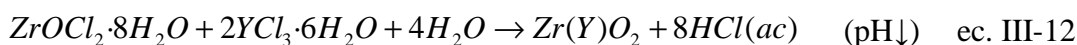
**Tabla III.3. Resumen de las características de los productos de síntesis: pH antes ( $\text{pH}_0$ ) y después ( $\text{pH}_f$ ) de la síntesis, productos obtenidos en función de la relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea utilizada. Las concentraciones molares de  $\text{Zr(IV)}_{ac}$  e  $\text{Y(III)}_{ac}$  disueltas en las aguas madres, calculadas a partir de las medidas de TXRF, así como las superficies específicas ( $S_e$ ) y las densidades ( $\rho$ ) de los polvos sintetizados.**

Síntesis	$\text{pH}_0$	$\text{pH}_f$	Producto	$\text{Zr(IV)}_{ac}$ (% en moles)	$\text{Y(III)}_{ac}$ (% en moles)	$S_e$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$\rho(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$
SHC10.0(I)	2.0±0.1	2.3±0.1	Sol	-	-	-	-
SHC10.0(II)	2.0±0.1	3.0±0.1	Sol	-	-	-	-
SHC10.9(II)	2.0±0.1	3.0±0.1	Sol	-	-	-	-
SHC11.0(II)	2.0±0.1	3.3±0.1	Polvo	<1.30±0.02	30.00±0.80	159±3	3.87±0.01
SHC12.2(I)	2.0±0.1	9.7±0.1	Polvo	2.30±0.04	0.10±0.01	185±2	3.95±0.01
SHC12.2(II)	2.0±0.1	9.7±0.1	Polvo	5.60±0.09	0.30±0.02	160±3	4.11±0.01

El pH alcanzado al final de la reacción ( $\text{pH}_f$ ) depende de la relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea. Cuando la urea se añade en exceso, el  $\text{pH}_f$  es básico ( $\text{pH}=9.7$ ), mientras que, cuando no se añade urea o se adiciona estequiométricamente el  $\text{pH}_f$  es ácido ( $\text{pH}=2.3$ ,  $\text{pH}=3.0$ ). La diferencia de pHs obtenida se explica en base a las dos reacciones que tienen lugar durante la etapa de baja temperatura (80°C/24h). Por un lado, la reacción de hidrólisis de la urea en la que se liberan  $\text{OH}^-$  al medio:



y, por otro lado, las reacciones de hidroxilación genéricas de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  y  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  (ec. III-10, ec. III-11 y ec. III-12) que dependiendo de la relación estequiométrica de  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  y  $YCl_3 \cdot 6H_2O$  pueden dar lugar a circona monoclinica, tetragonal si el contenido en  $Y_2O_3$  está entre 3-7 % en moles o cúbica si el contenido en  $Y_2O_3$  está entre 8-12 % en moles:



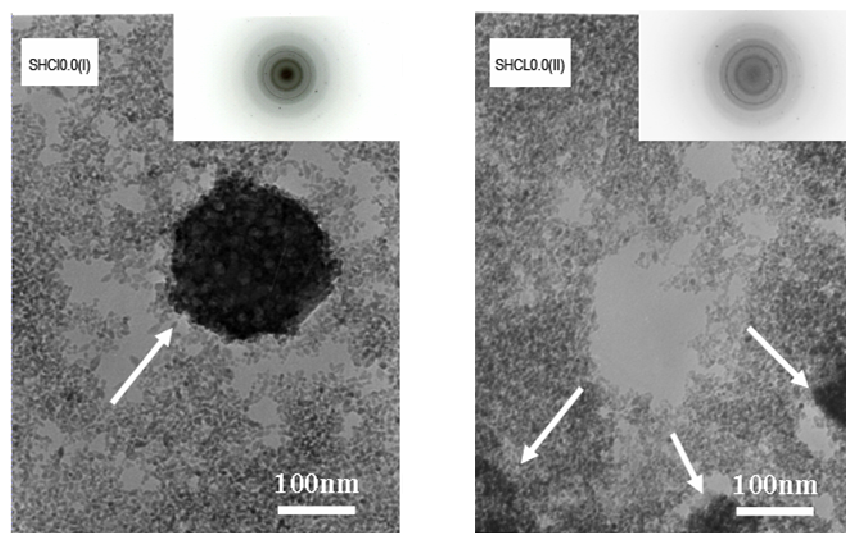
Durante el proceso hidrotérmal, la liberación homogénea y gradual de  $OH^-$  procedentes de la hidrólisis de la urea, balancea el incremento de la acidez del medio debido a la reacciones de hidroxilación/ condensación de los cationes  $Zr^{4+}$  e  $Y^{3+}$  hidratados (ec. III-10, ec. III-11 y ec. III-12). Cuando no se adiciona urea, SHCl0.0(I), SHCl0.0(II), el pH se mantiene ácido hasta el final de la reacción y se obtiene como producto final un sol. Esto podría deberse a que el proceso de polimerización/ condensación no ha finalizado, por lo que no se ha alcanzado una concentración de cadenas poliméricas suficiente como para que se produzca la nucleación de las partículas. Como resultado final tenemos una disolución ácida de cationes metálicos, además de cadenas poliméricas<sup>[149]</sup>. Sin embargo, cuando la cantidad de urea adicionada es estequiométrica, el producto de reacción es un polvo. Por lo tanto, la nucleación ha tenido lugar, tenemos partículas suspendidas en el líquido de reacción (aguas madres) a pH ácido. Es decir, la cantidad de urea adicionada ha sido suficiente para alcanzar la nucleación y por lo tanto, se ha alcanzado la concentración de saturación<sup>[143]</sup>. El  $pH_f$  ácido indica que la concentración de urea adicionada inicialmente no ha sido suficiente como para neutralizar el pH de las aguas madres<sup>[143]</sup>. Finalmente, cuando la concentración de urea adicionada inicialmente es mayor que la estequiométrica [SHCl2.2(I) y SHCl2.2(II)], se obtiene como producto final de síntesis polvo sedimentado en el fondo del reactor en medio básico. Nuevamente, se ha alcanzado la concentración de saturación y ha tendido lugar la nucleación de las partículas. Además,

en este caso la concentración de urea adicionada inicialmente ha sido suficiente para neutralizar primero y alcalinizar posteriormente el pH de las aguas madres.

Los polvos de síntesis obtenidos se secaron a 60 °C/ 2 h en aire y se caracterizaron textural, estructural y microestructuralmente. En todos los casos las densidades obtenidas son menores que la densidad teórica de la circona cúbica ( $\rho = 6.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )<sup>[223]</sup>. Posiblemente estas partículas se encuentren rodeadas de una capa de hidróxido que haga que su densidad disminuya debido a que el medio que las rodea es mayoritariamente agua, como se confirmará más adelante,. Sin embargo, las superficies específicas se encuentran dentro del rango de los valores de superficie específica para partículas nanométricas basadas en  $\text{ZrO}_2$  recogidos en la bibliografía<sup>[142]</sup>.

La concentración de Zr disuelta en las aguas madres al final de las síntesis de los polvos, analizada por TXRF, es menor del  $6.0\pm 0.1$  % en moles, indicando que las síntesis realizadas en presencia de urea [SHCl1.0 (II), SHCl2.2(I) y SHCl2.2(II)] tienen un rendimiento mayor del 90%. Del mismo modo, a partir de los datos de la concentración de Y obtenidos mediante TXRF, se calculó la concentración de  $\text{Y}^{3+}$  (en % en moles) disuelto en las aguas madres al final de las síntesis. Cuando la adición de urea es superestequiométrica [SHCl2.2(I) y SHCl2.2(II)] y el  $\text{pH}_f$  alcanzado es básico, la presencia de este catión en la disolución final es  $\leq 0.30\pm 0.02$  % en moles. Sin embargo, cuando la cantidad de urea añadida es estequiométrica, el  $\text{pH}_f$  alcanzado es ácido y la  $[\text{Y}^{3+}]$  en la disolución es  $\sim 30$  % en moles. La disolución parcial de  $\text{Y}^{3+}$  en medio ácido es un proceso bien conocido para polvos submicrónicos de Y-TZP<sup>[160]</sup> por lo tanto, las elevadas concentraciones de  $\text{Y}^{3+}$  al final de la reacción SH1.0(II) indicarían que el  $\text{Y}^{3+}$  permanece parcialmente disuelto a ese pH favoreciendo la formación de circona monoclinica.

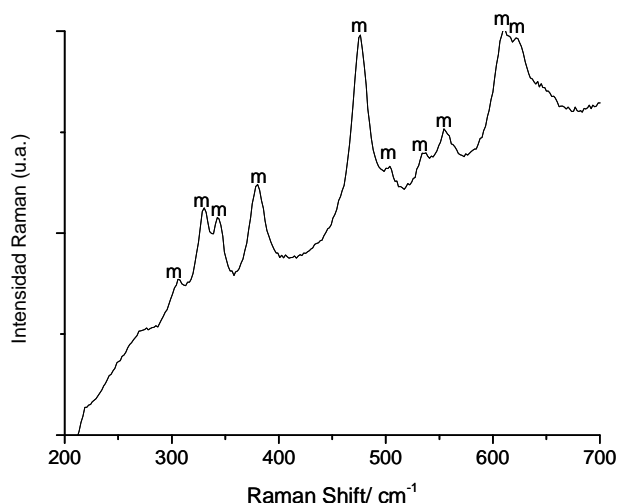
Para determinar el tamaño de partícula primario y la extensión de la reacción de las síntesis realizadas sin urea, SHCl0.0(I) y SHCl0.0(II), se procedió al secado de los soles y posterior caracterización de los mismos mediante microscopía electrónica de transmisión (MET), diagrama de difracción de electrones de un área seleccionada (DEAS) y espectroscopía Raman. En la Figura III.6 se muestran las micrografías de MET de los soles secos junto con sus correspondientes diagramas de difracción de electrones.



**Figura III.6. Micrografías obtenidas por MET de los productos de las síntesis SHCl0.0(I) y SHCl0.0(II), y sus correspondientes diagramas de difracción de electrones.**

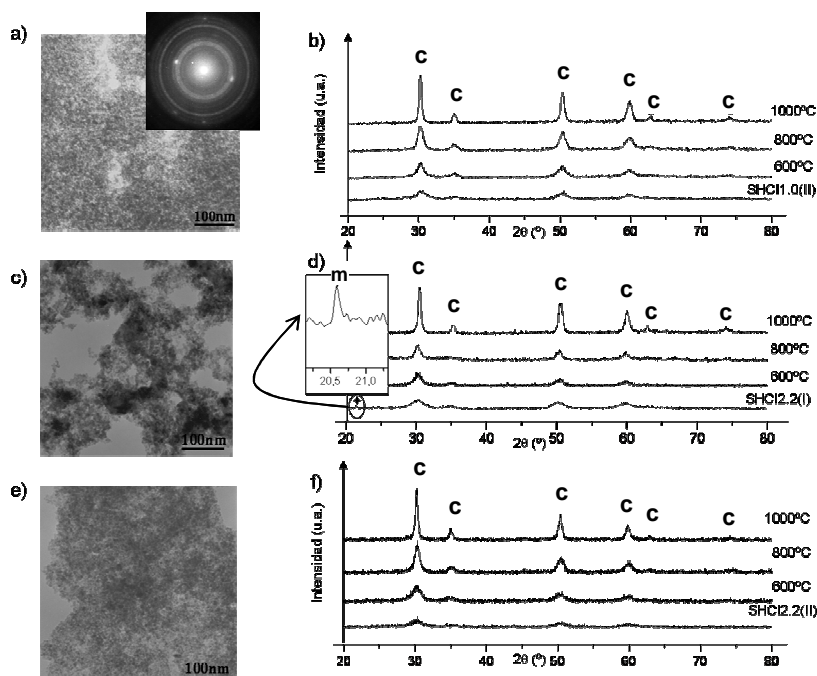
El tamaño de partícula primario, estimado a partir de las micrografías MET, es del orden de 10nm en ambos casos. Las partículas tienen una morfología esférica y presentan un alto grado de aglomeración ya que se observan aglomerados de ~ 200 nm señalados en la Figura III.6 mediante flechas blancas). Por lo tanto, el tratamiento térmico no es un factor que afecte significativamente ni a la morfología de partícula ni al tamaño de aglomerado. Los diagramas de difracción de electrones, mostrados en la misma figura, revelan la microestructura típica de una muestra policristalina. La débil intensidad de los puntos de difracción puede ser debida al pequeño tamaño de las partículas (<10nm) y a la baja cristalinidad de las mismas.

La Figura III.7 muestra el espectro Raman en polvo del sol SHCl0.0(II) seco. El hecho de que el espectro posea bandas indica que las cadenas poliméricas se encuentran formando una red tridimensional definida. En este caso, todas las bandas que aparecen en el espectro corresponden a la fase monoclinica<sup>[224]</sup>. Este resultado junto con el pH ácido obtenido al final del proceso ( $\text{pH}_f = 2.3$ ), indicarían que el catión  $\text{Y}^{3+}$  se mantiene disuelto a lo largo de todo el proceso y que la reacción de hidroxilación de dicho catión o no tiene lugar o tiene lugar pero en muy pequeña extensión. Por lo tanto, en estas condiciones de síntesis es necesario utilizar urea: primero, para aumentar el pH y segundo, para aumentar la cinética de la hidroxilación del catión  $\text{Y}^{3+}$  de tal forma que se puedan formar cadenas poliméricas hidroxílicas con una proporción molar  $\text{Zr}^{4+} : \text{Y}^{3+}$  (92:8).



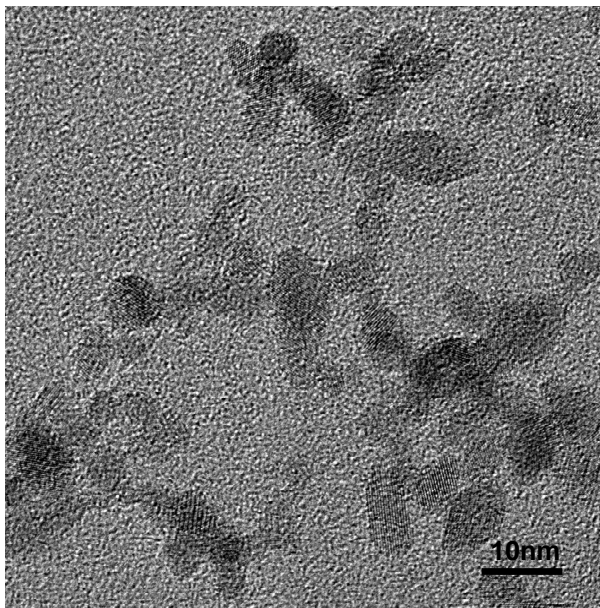
**Figura III.7.** Espectro Raman en polvo del sol seco obtenido en la síntesis SHC10.0(II).

En la Figura III.8 se muestran las micrografías de MET de los polvos secos obtenidos en las síntesis SHC11.0(II), (Figura III.8.a), SHC12.2(I) (Figura III.8.c) y SHC12.2(II) (Figura III.8.e) junto con sus correspondientes diagramas de DRX (Figura III.8.b, Figura III.8.d y Figura III.8.c respectivamente) a diferentes temperaturas de calcinación.



**Figura III.8.** Micrografías de MET de los polvos obtenidos mediante las síntesis SHC11.0 y su correspondiente diagrama DEAS (a), SHC12.2(I) (c), SHC12.2(II) (d) junto con sus difractogramas de rayos X de los polvos sintetizados y calcinados a 600, 800 y 1000°C en aire durante 1 h (b, d y f).

En las tres micrografías se observan partículas de 10nm de tamaño, esféricas y formando aglomerados de aproximadamente 100nm de tamaño. En la imagen de MET de los polvos después de su dispersión obtenidos mediante las síntesis SHC11.0 (II) (ver sección III.2.2), mostrada en la Figura III.9, se puede observar con mayor resolución que el tamaño primario de las partículas es inferior a 10nm.



**Figura III.9. Micrografía de MET de alta resolución de los polvos obtenidos mediante las síntesis SHC11.0 (II) tras su dispersión (ver sección III.2.2).**

Los difractogramas de rayos X (Figura III.8.b, Figura III.8.d y Figura III.8.f) correspondientes a los polvos sintetizados y secos, presentan picos anchos y de baja intensidad debido al efecto-nano<sup>[225]</sup>. Este resultado está en concordancia con la elevada superficie específica de los polvos (Tabla III.3) y el tamaño de partícula nanométrico observado en las micrografías de MET.

Si se comparan las tres micrografías de MET, se observa que los polvos obtenidos en las síntesis llevada a cabo con urea estequiométrica [SHC11.0(II)] el grado de aglomeración es menor. Sin embargo, en las síntesis realizadas en condiciones superestequiométricas con distintos tratamientos térmicos, SHC12.2(I) (Figura III.8.c) y SHC12.2(II) (Figura III.8.e), se observa mayor grado de aglomeración de las nanopartículas cuando el tratamiento térmico aplicado es el más corto [SHC12.2(I)].

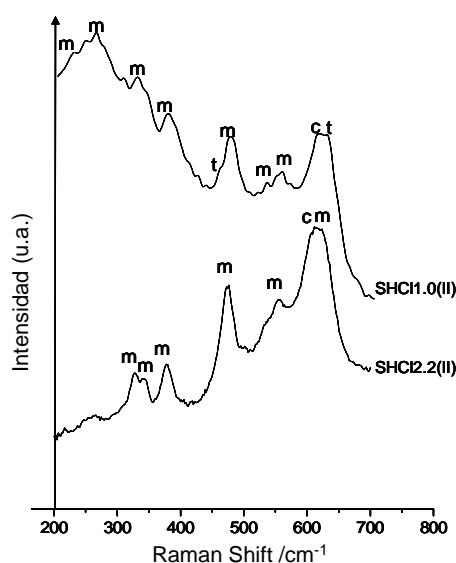
El diagrama de difracción de e- del polvo SHC12.2(II) muestra puntos bien definidos característicos de una ordenación cristalina mayor que en los mostrados en la Figura III.6 para los productos de síntesis SHC10.0(I) y SHC10.0(II). Los microanálisis realizados mediante EDX confirman la homogeneidad química del polvo, siendo la relación molar Zr:Y, 92:8.

En los diagramas de difracción de rayos X se observa como al aumentar la temperatura de calcinación aumenta la intensidad de los picos y disminuye su anchura, debido al aumento de la cristalinidad y del tamaño de cristal. Cuando los polvos sintetizados y secos se calcinan a diferentes temperaturas, se puede afirmar en todos los casos que a partir de 800 °C la fase cúbica dopada con 8 % en moles de  $Y_2O_3$  es la única fase presente. Sin embargo, no es posible determinar mediante DRX si los polvos sin calcinar poseen además fase tetragonal, debido a la anchura de los picos de difracción por tratarse de cristales de tamaño nanométrico, aunque teniendo en cuenta la composición preparada y el análisis obtenido mediante EDX podemos afirmar que el polvo seco corresponde a circona cúbica.

Por otra parte, el único caso en el que se ha detectado la presencia de circona monoclinica por esta técnica, pico con índices de Miller (0 1 1) correspondiente al pico de mayor intensidad a  $2\theta = 20.58^\circ$ , es en la muestra obtenida en la síntesis SHC12.2(I) (Figura III.8.d). Este pico desaparece cuando el polvo se calcina a 600°C. Por lo tanto, a pesar de alcanzar un pH básico al final de la reacción, capaz de mantener el catión  $Y^{3+}$  estable dentro de la estructura de la  $ZrO_2$ , la ausencia de la etapa de baja temperatura (80°C/24h) en el tratamiento térmico disminuye la homogeneidad química y por lo tanto cristalográfica del polvo dada la presencia de circona monoclinica. Por lo tanto, la etapa de baja temperatura, cuando se trabaja en condiciones diluidas, es necesaria para que la hidrólisis de la urea se produzca de forma controlada y homogénea. Por otro lado, debido a la distinta acidez de los cationes  $ZrO^{2+}$  e  $Y^{3+}$ , su velocidad de hidrólisis es diferente.<sup>[75]</sup> La cinética de reacción ácido - base en el caso del catión  $Y^{3+}$  es más lenta que para el  $ZrO^{2+}$ , por esta razón, es posible que en las condiciones de síntesis impuestas y utilizando un tratamiento térmico corto (I) parte del catión  $Y^{3+}$  no se haya hidrolizado y por tanto, no haya entrado a formar parte de la red de la  $ZrO_2$  estabilizando la fase cúbica, y formándose así fase monoclinica. Por ello, no se continuará con la caracterización de los productos resultantes de la síntesis SHC12.2(I).

Las fases cristalográficas de los polvos sintetizados mediante las síntesis SHC11.0(II) y SHC12.2(II), se identificaron mediante espectroscopía Raman, ya que es

una técnica más sensible que la difracción de rayos X. El espectro de los polvos arriba mencionados se muestra en la Figura III.10. En ambas muestras se observa la banda característica de la circona cúbica dopada con itria a  $607\text{cm}^{-1}$ ,<sup>[226]</sup>. Además, ambos espectros muestran bandas que se asocian a la presencia de circona monoclinica<sup>[226]</sup>. Sin embargo, dicha fase no pudo ser identificada mediante difracción de rayos X, por tanto, podemos concluir que en ambos casos la circona monoclinica es una fase secundaria y está presente por debajo del límite de detección de la difracción de rayos X. Como se ha explicado anteriormente, la circona monoclinica aparece como consecuencia de la diferente velocidad de hidroxilación de ambos cationes relacionada con su diferencia de tamaños<sup>[75]</sup>. En el espectro Raman del polvo SHC11.0(II) se detectan dos bandas a  $475\text{cm}^{-1}$  y  $630\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a la circona tetragonal dopada con itria<sup>[226]</sup>. Nuevamente, la aparición de esta fase se puede relacionar con el pH ácido alcanzado al final de la reacción que provoca la inestabilidad del catión  $\text{Y}^{3+}$  mediante la reacción de intercambio iónico  $\text{H}^+/\text{Y}^{3+}$  en la estructura cristalina de la  $\text{ZrO}_2$  cúbica y que provoca que 30 % en moles de  $\text{Y}^{3+}$  se disuelva en las aguas madres (Tabla III.3)

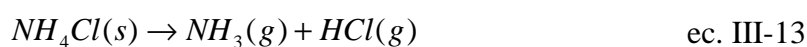


**Figura III.10. Espectro Raman de los polvos SHC11.0(II) y SHC12.2(II) tras su síntesis.**

En la Figura III.11 se muestra la evolución térmica en aire de los polvos SHC11.0 (II) tras su síntesis. Los resultados de la termogravimetría indican una pérdida de peso total del 50%. La primera pérdida de peso, observada a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , es de un 8% y está acompañada de dos picos exotérmicos centrados en  $100$  y  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta pérdida puede estar asociada, entre otros fenómenos, con la desorción física de agua



adsorbida<sup>[216]</sup>. Teniendo en cuenta que los polvos obtenidos no fueron lavados tras la síntesis, es posible que los iones  $\text{Cl}^-$ , procedentes de los precursores ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), junto con los iones  $\text{NH}_4^+$ , procedentes de la hidrólisis de la urea, puedan precipitar en forma de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  cuando el polvo de síntesis se seca a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2h en aire. Esta sal presenta un pico endotérmico a  $188\text{ }^\circ\text{C}$  asociado a un cambio en su estructura cristalina. Aproximadamente a  $200^\circ\text{C}$ , el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  sublima y se disocia en amoníaco y cloruro de hidrógeno (ec. III-13)<sup>[219, 227]</sup>. La pérdida de peso que muestra el termograma en este estudio del 10%, asociada a un pico endotérmico centrado a  $220\text{ }^\circ\text{C}$ , puede ser debida al proceso anteriormente mencionado, según la ec. III-13:



Esta pérdida de peso se puede relacionar con la cantidad de urea que se hidrolizó durante la reacción de síntesis (ec. III-13), a través de los moles de iones  $\text{NH}_4^+$ . El resultado final obtenido indica que el 17.6 % en moles de la urea adicionada inicialmente, reacciona, es decir, se hidroliza. Por lo tanto, debido a la pequeña cantidad de urea que es necesaria para que la reacción tenga lugar podemos decir que la urea cumple el primer requisito para ser catalizador: reaccionar en una pequeña proporción. Sin embargo, la urea no se regenera al final de la síntesis, es decir, no comparte la segunda característica que debe cumplir un catalizador, por tanto, podríamos decir que la urea actúa en esta síntesis como un pseudocatalizador, ya que sólo cumple uno de los requisitos. Además, la cantidad de urea que ha reaccionado justifica que el pH alcanzado al final de la síntesis, sea ácido ( $\text{pH}_f=3.3$ ).

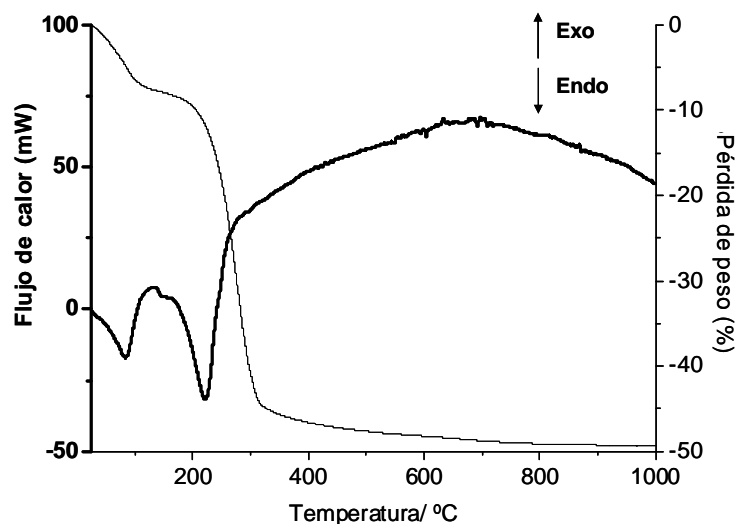
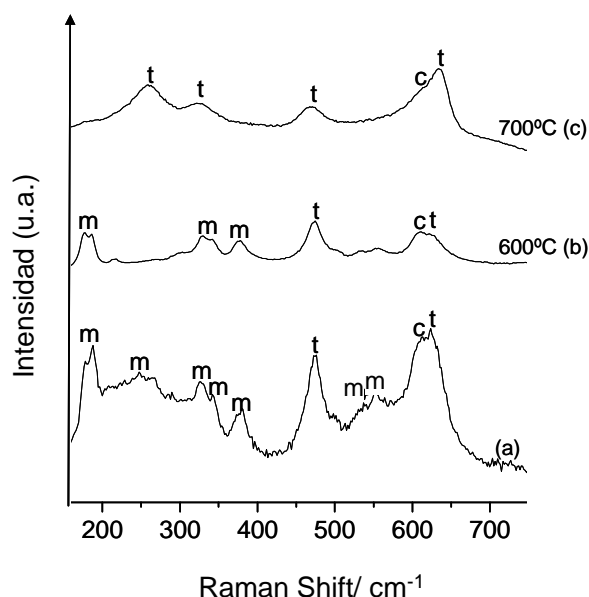


Figura III.11. ATD-TG de los polvos SHC11.0 (II) tras su síntesis.

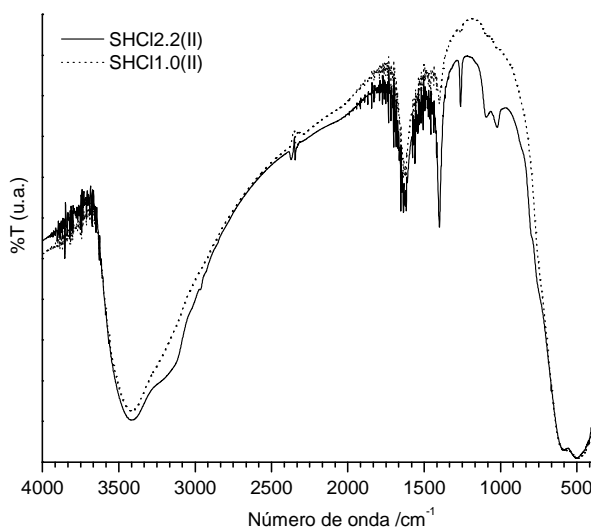
Por último, la banda ancha exotérmica, que aparece entre 420 °C y 1000 °C, puede estar relacionada con diferentes procesos: la oxidación de los compuestos orgánicos, urea residual y sus derivados, y la pérdida de  $\text{Cl}_2(\text{g})$ , puesto que se observa una ligera pérdida de peso ( $\sim 3\%$ ) que podría corresponder además de a la eliminación de  $\text{Cl}_2(\text{g})$  a  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  generados en la reacción de oxidación de los compuestos orgánicos, la cristalización de  $\text{ZrO}_2$  procedente de la fracción de  $\text{ZrOCl}_2$  que no ha reaccionado<sup>[105]</sup> y de la que se ha formado durante la síntesis, y transformaciones de fase de  $\text{ZrO}_2$  dopada con  $\text{Y}_2\text{O}_3$ <sup>[217]</sup>.

En la Figura III.12 se muestran los espectros de los polvos de SHC11.0(II) sin calcinar (a) y calcinados en aire a 600 °C (b) y 700°C (c) durante 1h. Los espectros de los polvos sin calcinar y calcinados a 600°C muestran la presencia de las mismas fases. Sin embargo, cuando se comparan los espectros FT- Raman anteriores con el del polvo calcinado a 700°C se observa, que en este último, desaparecen las bandas características de la fase monoclinica ( $178, 186, 530$  y  $552 \text{ cm}^{-1}$ ) y aparecen bandas a  $255$  y  $320 \text{ cm}^{-1}$  asociadas a la fase tetragonal<sup>[225]</sup>. Este hecho confirma que uno de los procesos registrados en el ATD asociado la banda ancha que aparecía entre 420 y 1000 °C, podría corresponder a la transformación de fase de circonita monoclinica-tetragonal.



**Figura III.12.** Espectros Raman de los polvos de SHCl1.0(II) III.1.1.2.2 sin calcinar y calcinados a a) 600 °C y b) 700°C durante una hora.

En la Figura III.13 se muestran los espectros de IR de los polvos tras su síntesis y secados en aire a 60°C/2h obtenidos a partir de las síntesis SHCl2.2 (II) y SHCl1.0 (II) y el espectro de la urea en polvo.



**Figura III.13.** Espectro de IR de los polvos tras su síntesis y secados a 60°C/2h obtenidos a partir de las síntesis SHCl2.2 y SHCl1.0.

A la vista de los resultados detallados en la Figura III.13, se observa que en los espectros de los polvos tras su síntesis, aparecen las bandas características de la urea 3417  $\text{cm}^{-1}$  y 1631  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces NH y CO respectivamente<sup>[228]</sup>, lo que implica la presencia de urea en los polvos de la

reacción, como cabría esperar dado su papel como “pseudocatalizador”. Además, se ha observado también que en ambos polvos de síntesis existen especies carbonato que interaccionan con la superficie de los polvos de formas diferentes como carboxilatos como indican las bandas a  $1164\text{ cm}^{-1}$ , como ligandos bidentados como indican las bandas características a  $1095\text{ cm}^{-1}$  o como hidrogenocarbonato, según indica la banda a  $1260\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[229]</sup> Por último, en ambos espectros correspondientes a los polvos de síntesis se pueden identificar dos bandas anchas en torno a  $587$  y  $481\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones características de metal-oxígeno indicando la formación de  $\text{ZrO}_2$  monoclinica e YSZ, respectivamente<sup>[230, 231]</sup>.

En la Tabla III.4 se resumen las condiciones de partida y la caracterización general de los productos de reacción obtenidos a partir de las síntesis SHC11.0(II), SHC12.2 (I) y SHC12.2(II).

**Tabla III.4. Condiciones de síntesis utilizadas para obtener polvo de YSZ, medidas de pH antes ( $\text{pH}_0$ ) y después ( $\text{pH}_f$ ) de la síntesis, los productos obtenidos en función de la relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea utilizada, así como el rendimiento ( $\eta$ ) y la concentración en sólidos en función de los gramos de  $\text{ZrO}_2$  sintetizados, la superficie específica ( $S_e$ ), la densidad ( $\rho$ ) y el tamaño primario de partícula calculado (d BET)**

Síntesis	$\text{pH}_0$	$\text{pH}_f$	Producto	$\eta(\%)^a$	[YSZ] ( $\text{molL}^{-1}$ ) <sup>a</sup>	$S_e$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	dBET (nm)
SHC11.0(II)	$2.0\pm 0.1$	$3.3\pm 0.1$	Polvo	72.0	$3\cdot 10^{-3}$	$159\pm 3$	$3.87\pm 0.01$	9
SHC12.2(I)	$2.0\pm 0.1$	$9.7\pm 0.1$	Polvo	89.0	$4\cdot 10^{-3}$	$185\pm 2$	$3.95\pm 0.01$	8
SHC12.2(II)	$2.0\pm 0.1$	$9.7\pm 0.1$	Polvo	83.0	$4\cdot 10^{-3}$	$160\pm 3$	$4.11\pm 0.01$	10

<sup>a</sup> El rendimiento,  $\eta$ , y la concentración de YSZ, [YSZ], han sido calculados teniendo en cuenta los moles en % de  $\text{Zr}^{4+}$  y de  $\text{Y}^{3+}$  que no han reaccionado y que permanecen disueltos en las aguas madres según los análisis realizados mediante TXRF.

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos en este apartado se puede concluir que el  $\text{pH}_f$  alcanzado es un parámetro indicativo de la extensión de la reacción de formación de YSZ. Cuando el  $\text{pH}_f$  alcanzado es básico la síntesis ha llegado a su fin, es decir, se ha producido la nucleación de las partículas y además la concentración de urea inicial ha sido suficiente como para que ésta se siga hidrolizando tras la nucleación de las partículas y proporcione al final un medio básico donde las partículas se mantengan estables, es decir, que el catión itrio permanezca dentro de la red de la circonita cúbica. Por otro lado, se ha observado que cuando la relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea es superestequiométrica [SHC12.2(I), SHC12.2(II)] los rendimientos obtenidos son

mayores (83-89%) que cuando la relación molar es estequiométrica [SHC11.0(II)], independientemente del tratamiento térmico utilizado.

Por tanto, se puede concluir, que para alcanzar un medio básico al final de la reacción en las condiciones de síntesis establecidas en este estudio (volumen de ocupación del reactor del 86% del volumen total, concentración de cationes  $4.3 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ) es necesario partir de una concentración de urea superestequiométrica y utilizar un tratamiento térmico de 72 h dividido en dos etapas de  $80^\circ\text{C}$  y  $180^\circ\text{C}$ , ya que, la etapa de baja temperatura, cuando se trabaja en condiciones diluidas, es necesaria para que la hidrólisis de la urea se produzca de forma controlada y homogénea. Además, se ha demostrado que uno de los papeles que tiene la urea en esta síntesis es actuar como pseudocatalizador, es decir, una cantidad de este compuesto (17.6% de los moles de urea inicial) es suficiente para incrementar la cinética de la reacción de formación de partículas de  $\text{ZrO}_2$  cúbica (YSZ) en las condiciones de síntesis prefijadas.

### ***III.1.1.2.3 Síntesis de YSZ, ScSZ e YScSZ a partir de nitratos y su caracterización***

#### ***- Circona estabilizada con itria (YSZ)***

En esta sección, se aborda la síntesis de nanopartículas de YSZ partiendo de los nitratos metálicos en condiciones diluidas ( $[\text{cationes}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ) ya que hasta ahora sólo ha sido estudiada utilizando precursores metálicos en condiciones concentradas<sup>[137, 145]</sup> ( $[\text{cationes}] = 10^{-2} - 1 \text{ molL}^{-1}$ ). Los objetivos que se persiguen son: estudiar la diferencia de reactividad entre los cloruros metálicos (cuyo estudio detallado se recoge en el apartado inmediatamente anterior) y los nitratos metálicos y en base a estas diferencias optimizar la cantidad de urea inicial manteniendo constantes las condiciones de síntesis [tratamiento térmico largo ( $80^\circ\text{C}/24\text{h}-180^\circ\text{C}/48\text{h}$ ), volumen de ocupación del reactor (86% del volumen total), concentración inicial de cationes ( $4 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ )]. Es decir, la cantidad de urea inicial adicionada tiene que ser tal que al final de la síntesis se obtengan nanopartículas de YSZ en un medio estable, es decir a  $\text{pH}_f > 5$ , para evitar la reacción de intercambio iónico  $\text{H}_3\text{O}^+/\text{Y}^{3+}$  que desestabilizaría la estructura cúbica formada durante la síntesis<sup>[160]</sup>.

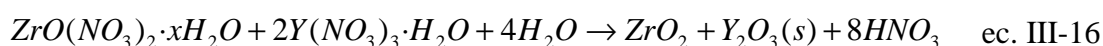
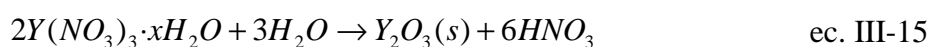
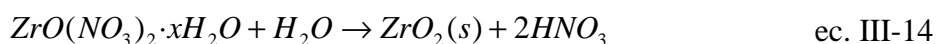
El la Tabla III.5 se muestran las distintas síntesis que se han llevado a cabo en este apartado con el fin de obtener una relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea inicial tal que al final de la síntesis se obtenga un  $\text{pH}_f > 5$ . La relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea de partida estudiadas varían desde 1:0.0 hasta 1:2.2.

**Tabla III.5. Condiciones de síntesis utilizadas, medidas de pH antes (pH<sub>0</sub>) y después (pH<sub>f</sub>) de la reacción y los productos obtenidos en función de la relación molar ZrO<sup>2+</sup>:urea utilizada.**

Síntesis	pH <sub>0</sub>	pH <sub>f</sub>	Producto de síntesis
SHN(YZ)0.0	2.2±0.1	1.6±0.1	Sol
SHN(YZ)0.9	2.2±0.1	2.2±0.1	Sol
SHN(YZ)1.0	2.2±0.1	3.5±0.1	Sol
SHN(YZ)1.2	2.2±0.1	3.4±0.1	Polvo
SHN(YZ)1.3	2.2±0.1	4.9±0.1	Polvo
SHN(YZ)1.6	2.2±0.1	8.0±0.1	Polvo
SHN(YZ)1.9	2.2±0.1	8.0±0.1	Polvo
SHN(YZ)2.2	2.2±0.1	8.2±0.1	Polvo

El pH<sub>f</sub> alcanzado depende de la relación molar ZrO<sup>2+</sup>:urea. Cuando la urea se añade en un exceso superior a 30 % en moles (relación molar ZrO<sup>2+</sup>:urea >1:1.3), el pH<sub>f</sub> es lo suficientemente básico como para que no se produzca la disolución del Y<sup>3+</sup>.

Como se explicó anteriormente, durante el proceso hidrotermal, la liberación homogénea y gradual de OH<sup>-</sup> procedentes de la hidrólisis de la urea (ec. III-9), balancea el incremento de acidez del medio debido a las reacciones de hidroxilación / condensación de los cationes (ZrO<sup>2+</sup>)<sub>ac</sub> e (Y<sup>3+</sup>)<sub>ac</sub>. Cuando el exceso de urea inicial es inferior al 20 % en moles (relación molar ZrO<sup>2+</sup>:urea <1:1.2) el pH<sub>f</sub> es ácido y se obtienen partículas no nucleadas. Esto podría deberse a que el proceso de condensación no ha sido completado al no alcanzarse una concentración de cadenas poliméricas suficiente como para que se produzca la nucleación de las partículas. Sin embargo, cuando la concentración urea inicial es superior al 30 % en moles en exceso (relación molar ZrO<sup>2+</sup>:urea 1:1.3) el producto de reacción es un polvo, luego la nucleación ha tenido lugar y tenemos partículas suspendidas en las aguas madres a un pH lo suficientemente básico como para que la reacción de intercambio H<sup>+</sup>/Y<sup>3+</sup> se produzca en menor extensión que a pH ácido y por lo tanto, el producto formado sea estable en el medio de reacción.

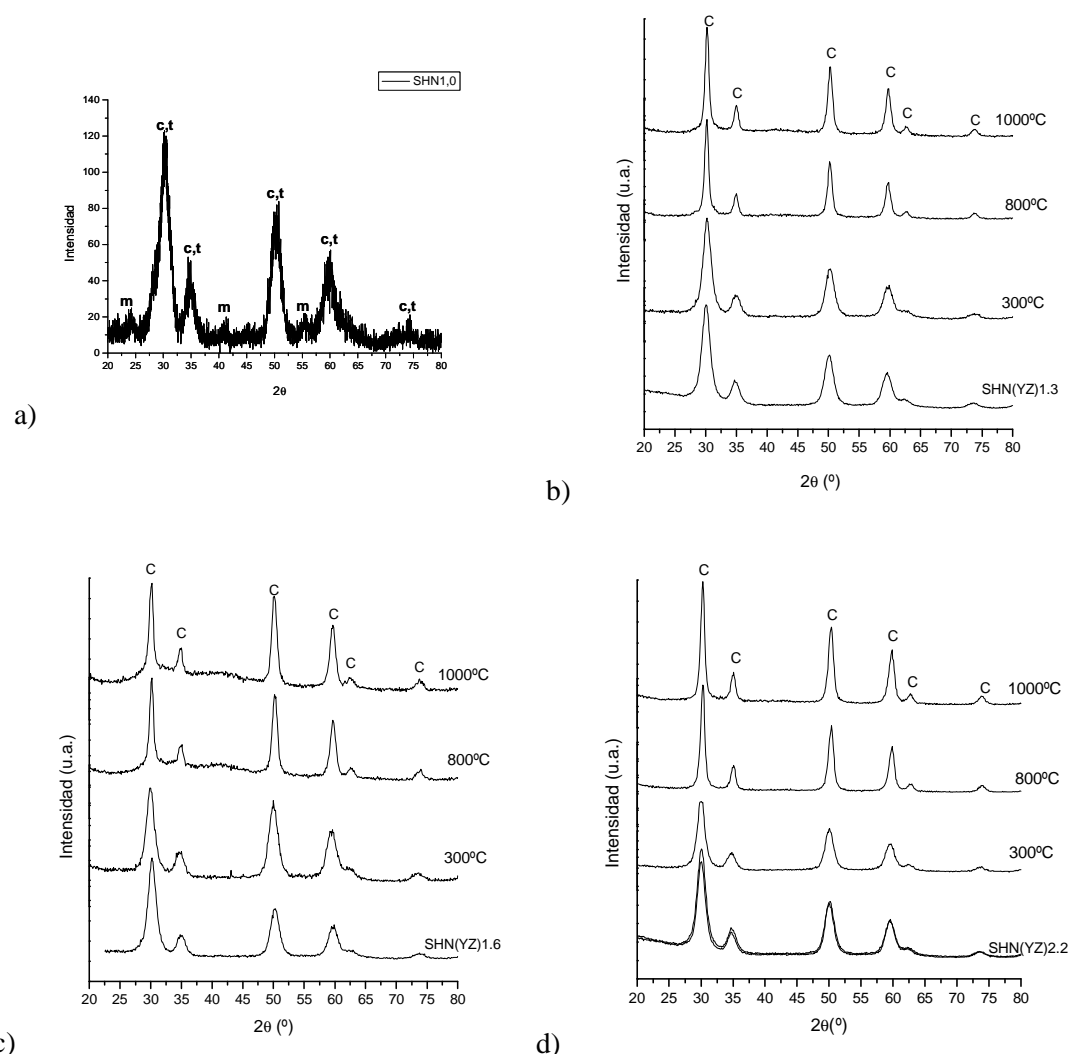


La conclusión más inmediata que se puede extraer cuando se comparan los  $\text{pH}_f$  alcanzados en las síntesis realizadas partiendo de cloruros (Tabla III.4) con los  $\text{pH}_f$  obtenidos cuando los precursores son nitratos (Tabla III.5) es la diferencia de reactividad entre ambas especies químicas. Para las mismas condiciones de reacción (ciclo térmico, volumen, relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea) la cinética de la reacción es mayor cuando la síntesis se realiza partiendo de cloruros que cuando se parte de nitratos. En el caso de los cloruros, la relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea necesaria para obtener polvo tiene que ser estequiométrica, sin embargo, en el caso de los nitratos la nucleación de las partículas se obtiene para una relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea superestequiométrica (relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea 1:1.2, es decir 20% en moles de urea en exceso). Por lo tanto, la concentración de urea mínima de la que se debe partir en las condiciones hidrotermales fijadas en este estudio (ciclo térmico, volumen de ocupación del reactor, concentración de precursores) está entre 30 y 60 % en moles de urea en exceso respecto de la concentración inicial del catión  $\text{ZrO}^{2+}$ . En estas condiciones, se obtienen partículas nucleadas en un medio con un  $\text{pH}_f$  entre 5.0-8.0, mientras que en el caso de los cloruros con una relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea estequiométrica se obtenía polvo de YSZ a un  $\text{pH}_f=3.3$ .

En la Figura III.14 se recogen los difractogramas del polvo obtenido a partir del sol SHN(YZ)1.0 secado a 60°C en aire durante dos horas y de los polvos obtenidos directamente de las síntesis SHN(YZ)1.3, SHN(YZ)1.6 y SHN(YZ)2.2 secados a 60°C/2h en aire y calcinados a 300°C, 800°C y 1000°C durante 30 min en aire.

En el difractograma del sol SHN(YZ)1.0 secado a 60°C (Figura III.14.a) se pueden identificar picos de difracción asociados a la fase monoclinica, tetragonal y cúbica. El hecho de que se detecte la fase cúbica es congruente con el mecanismo de síntesis propuesto (ver epígrafe I.2.1.2) el cual, indica que durante la policondensación, las cadenas poliméricas forman una red tridimensional con estructura cúbica. Cuando los polvos sintetizados y secos se calcinan a diferentes temperaturas, se puede afirmar en todos los casos que a partir de 800 °C la fase cúbica dopada con 8 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  es la única fase presente.

En los diagramas de difracción de rayos X de las síntesis SHN(YZ)1.3, SHN(YZ)1.6 y SHN(YZ)2.2 se observa como al aumentar la temperatura de calcinación aumenta la intensidad de los picos y disminuye su anchura, debido al aumento de la cristalinidad y del tamaño de cristal.



**Figura III.14. Difractogramas de rayos X a) del sol SHN(YZ)1.0 secado a 60°C durante dos horas y de los polvos de b) SHN(YZ)1.3, c) SHN(YZ)1.6 y d) SHN(YZ)2.2 obtenidos directamente de la síntesis y calcinados a 300°C, 800°C y 1000°C durante 30min en aire**

Como se muestra en la Figura III.14, el único caso en el que se registra circona monoclínica es en el sol SHN(YZ)1.0 secado a 60°C en aire durante dos horas, que como se ha indicado anteriormente es una reacción incompleta. Sin embargo, no es posible determinar si los polvos tras su síntesis poseen una estructura cristalina cúbica y/o tetragonal, debido a la baja resolución de los picos de difracción por tratarse de cristales de tamaño nanométrico<sup>[225]</sup>. Por lo tanto, se puede concluir que al aumentar la concentración de urea inicial disminuye la presencia de fase monoclínica, ya que sólo han sido detectados por difracción de rayos X para una relación estequiométrica  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea menor al 30% en exceso de urea. En la Figura III.14 también se muestran los difractogramas de los polvos calcinados a 300, 500 y 800 °C durante 30min. Al



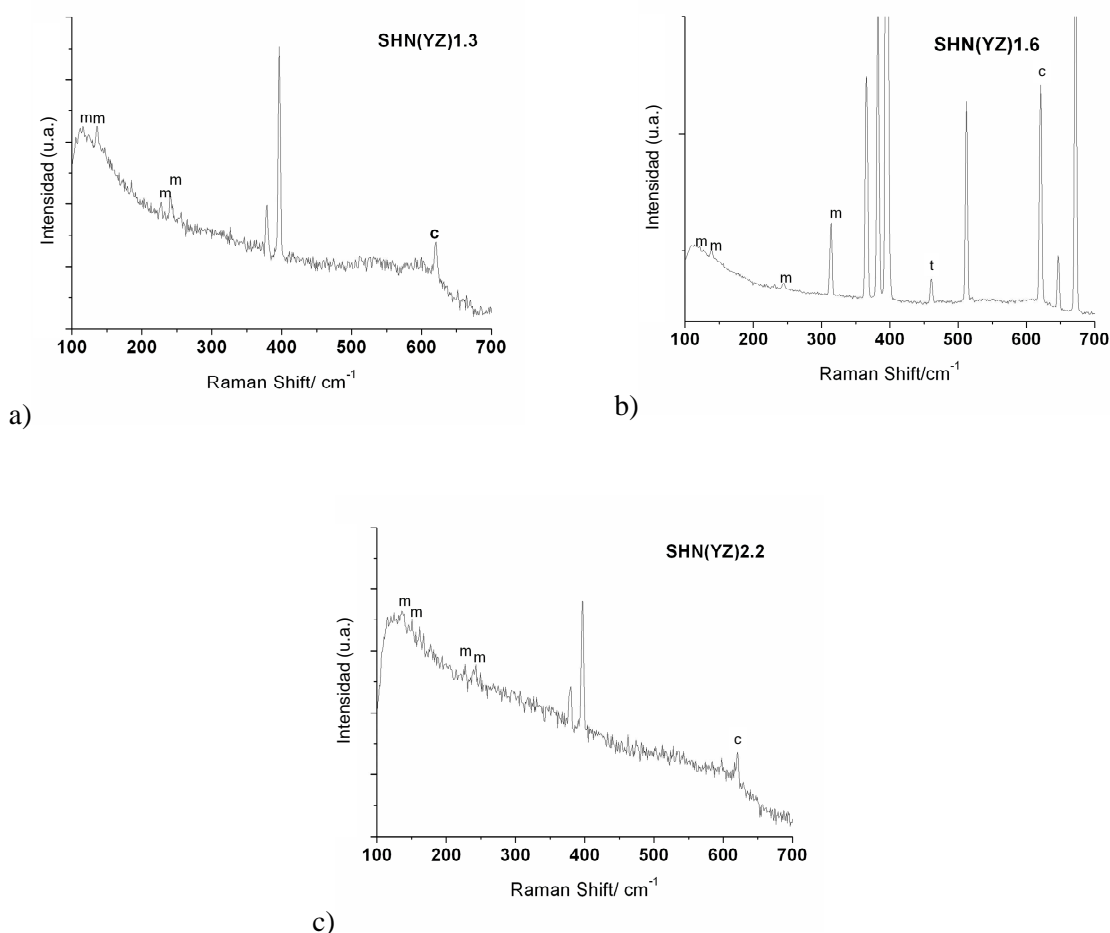
aumentar la temperatura de calcinación se obtienen picos con mayor resolución y más intensos como consecuencia del aumento de la cristalinidad y del tamaño de cristal. En todos los casos los picos de difracción detectados corresponden a la fase cúbica (ficha ASTM 30-1468).

De ahora en adelante, el estudio se centrará en la caracterización de la síntesis SHN(YZ)1.3, SHN(YZ)1.6 y SHN(YZ)2.2, ya que como se acaba de exponer son las síntesis que poseen una cantidad suficiente de urea inicial para que tenga lugar la nucleación de las partículas y los procesos de neutralización [SHN(YZ)1.3] y posterior alcalinización del medio de síntesis [SHN(YZ)1.6 y SHN(YZ)2.2] y además, no se ha detectado circonita monoclínica por difracción de rayos X.

**Tabla III.6. Medidas de pH después ( $\text{pH}_f$ ) de la reacción de síntesis hidrotermal y los productos obtenidos en función de la relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea utilizada. Análisis de las concentraciones de  $\text{Zr(IV)}_{\text{ac}}$  e  $\text{Y(III)}_{\text{ac}}$  disueltas en las aguas madres calculadas a partir de las medidas de TXRF, así como las superficies específicas ( $S_e$ ) y las densidades ( $\rho$ ) de los polvos sintetizados.**

Síntesis	$\text{pH}_f$	Producto	$\text{Zr(IV)}_{\text{ac}}$ (% moles)	$\text{Y(III)}_{\text{ac}}$ (% moles)	$\eta$ (%)	$S_e$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
SHN(YZ)1.3	4.9 $\pm$ 0.1	Polvo	0.143	5.300	>99.9	127 $\pm$ 6	2.50 $\pm$ 0.01
SHN(YZ)1.6	8.0 $\pm$ 0.1	Polvo	0.025	0.056	>99.9	126 $\pm$ 6	3.43 $\pm$ 0.01
SHN(YZ)2.2	8.1 $\pm$ 0.1	Polvo	0.000	0.180	>99.9	117 $\pm$ 6	3.99 $\pm$ 0.01

Las fases cristalográficas del polvo obtenido mediante las síntesis SHN(YZ)1.3, SHN(YZ)1.6 y SHN(YZ)2.2 se identificaron además mediante espectroscopía Raman. El espectro de los polvos arriba mencionados se muestra en la Figura III.15.



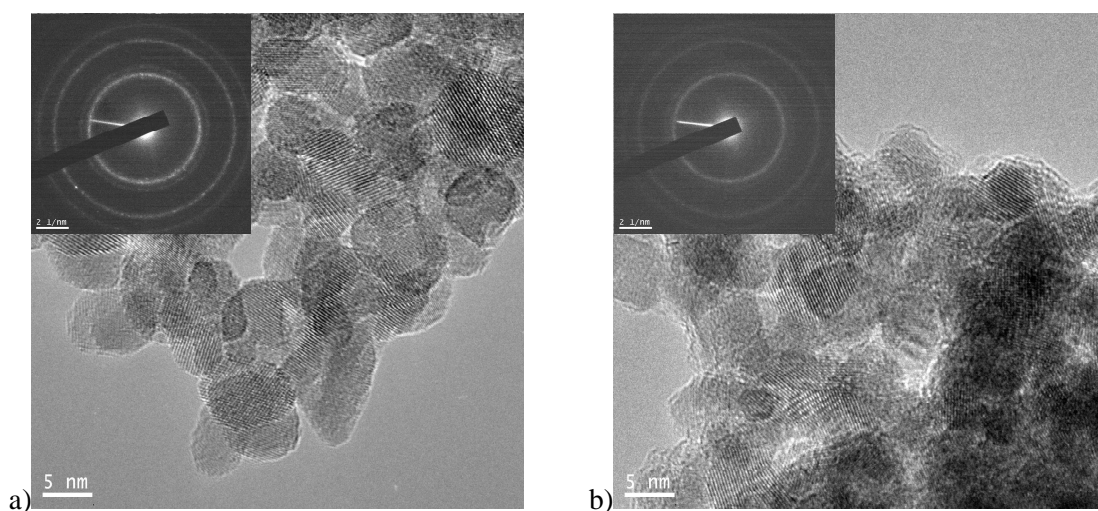
**Figura III.15. Espectro Raman de los polvos de a) SHN(YZ)1.3, b) SHN1.6 y c) SHN2.2 secados a 60°C en aire tras su síntesis.**

Como se indica en la Figura III.15 en los tres espectros se identifica la banda característica de la  $\text{ZrO}_2$  cúbica se puede observar a  $620\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[226]</sup> El resto de las bandas se asocian a la presencia de circona monoclinica<sup>[226]</sup>, fase secundaria puesto que se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica de difracción de rayos X, correspondiente a la fracción de  $\text{ZrO}_2$  que no ha resultado dopada debido a la diferencia en la cinética de hidroxilación de ambos cationes en base a su diferencia de tamaño iónico<sup>[75]</sup>. Solamente en el caso de la síntesis SHN(YZ)1.6 se detecta fase tetragonal, banda a  $475\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas observadas a  $382\text{ cm}^{-1}$  y  $395\text{ cm}^{-1}$  corresponden al porta de vidrio que se utilizó durante la espectrometría.

A la vista de los resultados obtenidos se puede decir que relación  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea necesaria para obtener circona cúbica como fase mayoritaria debe ser  $\geq$  al 30 % en moles en exceso de urea, además en estas condiciones se obtiene circona monoclinica sólo detectable mediante Raman y no mediante DRX. Sin embargo, no se observa

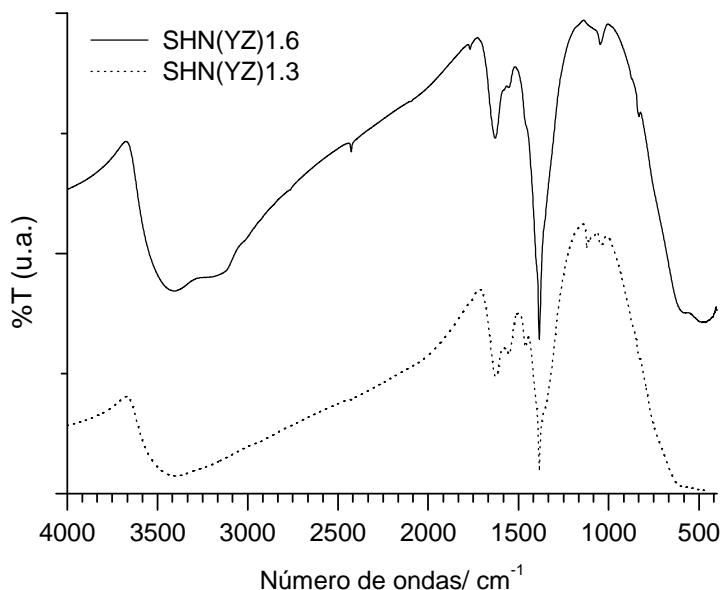
ninguna diferencia al adicionar 60 o 120 % en moles de urea en exceso. Por lo tanto, de ahora en adelante los ensayos se realizarán utilizando solamente los polvos obtenidos en las síntesis SHN(YZ)1.3 y SHN(YZ)1.6.

En la Figura III.16 se muestran las imágenes de microscopía de transmisión para los polvos tras su síntesis SHN(YZ)1.3 y SHN(YZ)1.6. Como se observa en la figura, en ambos casos las partículas están aglomeradas/ agregadas y el tamaño primario de partícula es  $\sim 5$  nm. Si se observa con mayor atención la imagen correspondiente a la síntesis SHN(YZ)1.6 (Figura III.16.b), se percibe que las partículas tienen un halo alrededor. Este efecto es típico de partículas oxídicas recubiertas de una superficie hidroxídica. Este hecho, también se pone de manifiesto en los diagramas de difracción. Las partículas que provienen de la síntesis SHN(YZ)1.3 poseen un diagrama de difracción de electrones que indica un grado de cristalinidad mayor que en el caso de las partículas que provienen de las síntesis SHN(YZ)1.6.



**Figura III.16. Imágenes de MET de alta resolución junto con los correspondientes diagramas de difracción de electrones de los polvos tras su síntesis y secos (60 °C durante dos horas) obtenidos mediante las síntesis a)SHN(YZ)1.3 y b) SHN(YZ)1.6.**

Para determinar esta diferencia, se llevó a cabo un estudio de la superficie de estas partículas mediante espectroscopía IR (Figura III.17).



**Figura III.17. Espectro de IR de los polvos sintetizados recién preparados y secados a 60°C/2h obtenidos a partir de las síntesis SHN1.6 y SHN1.3.**

En ambos espectros se observa que aparecen las bandas características de la urea 3399, 3420, 3139, 1460  $\text{cm}^{-1}$ , y  $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$  que corresponden a distintos modos de vibración del enlace NH<sup>[228]</sup>. Este hecho, pone de manifiesto, al igual que en el caso de la síntesis partiendo de cloruros, la presencia de urea junto con el polvo de reacción, como se confirmará más adelante (ver epígrafe III.2.2.2) Además, se ha observado también que en ambos polvos de síntesis existen especies de carbonato que interaccionan con la superficie de los polvos de formas diferentes. En ambos casos se observa la presencia de carboxilatos. Sin embargo, los polvos procedentes de la síntesis SHN(YZ)1.3 tienen la especie iónica del carbonato, mientras que los polvos procedentes de la síntesis SHN(YZ)1.6 forman complejos superficiales con las especies carbonato actuando estas últimas como ligandos monodentados<sup>[229]</sup>. La identificación de la banda que indica formación de complejos monodentados en el caso de SHN(YZ)1.6 podría interpretarse como una medida indirecta de la presencia de OH en la superficie de estas partículas. La reacción de formación de complejos sólo podría producirse entre los grupos OH de la superficie de las partículas y el hidrógenocarbonato. La formación de complejos con la superficie de las partículas de SHN(YZ)1.6 apoya por tanto, las observaciones descritas en MET. Este resultado podría estar relacionado con papel que juega la urea como terminador en la polimerización. Por último, en ambos espectros se pueden identificar dos bandas anchas en torno a 587 y 481  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a las

vibraciones características de metal-oxígeno indicando la formación de  $\text{ZrO}_2$  monoclinica e YSZ, respectivamente<sup>[230, 231]</sup>.

En la Figura III.18 se muestra la evolución térmica en aire de los polvos SHN(YZ)1.3 y SHN(YZ)1.6 tras su síntesis.

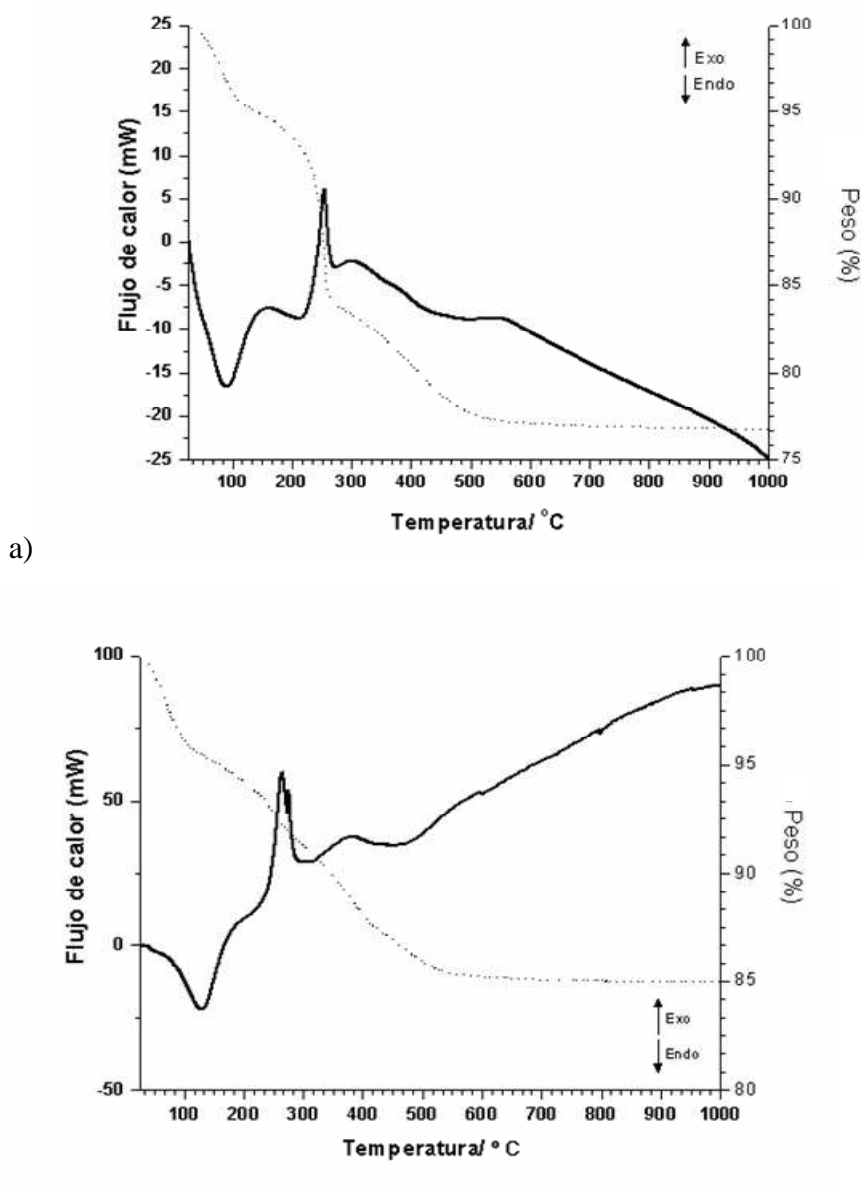
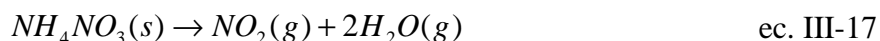


Figura III.18. ATD-TG de los polvos a) SHN(YZ)1.3 y b) SHN(YZ)1.6 tras su síntesis

Los resultados de la termogravimetría indican una pérdida de peso total del 24% y 15% para los polvos de SHN(YZ)1.3 y SHN(YZ)1.6, respectivamente. La primera pérdida de peso, observada a 100°C, es de un ~5%. Esta pérdida puede estar asociada, entre otros fenómenos, a la desorción de agua adsorbida que tiene lugar en este intervalo

de temperaturas.<sup>[216]</sup> Teniendo en cuenta que los polvos obtenidos no fueron lavados tras la síntesis, es posible que en ambos casos, los iones  $\text{NO}_3^-$ , procedentes de los precursores ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), junto con los iones  $\text{NH}_4^+$ , procedentes de la hidrólisis de la urea (ec. III-9) precipiten en forma de  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ . Aproximadamente a 220°C, dicho compuesto comienza a sublimar y se disocia en óxido nitroso y agua<sup>[219, 227]</sup>,



La pérdida de peso que muestra el termograma en este estudio es de un 8.4% para la muestra SHN(YZ)1.3 y un 2.6% para SHN(YZ)1.6, asociada picos exotérmicos centrados en 254°C y 264°C, respectivamente, pueden ser debidas al proceso anteriormente mencionado<sup>[232]</sup>. La pérdida de peso debida a la disociación de la sal de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se puede relacionar con la cantidad de urea que se hidrolizó durante la reacción de síntesis (ec. III-9), a través de los moles de  $\text{NH}_4^+$ . El resultado obtenido es el que se muestra en la Tabla III.7. Para la síntesis SHN(YZ)1.3 reacciona 29.6 % en moles de la urea inicial, mientras que en el caso de SHN(YZ)1.6 solamente se hidroliza 2.9 % en moles. Este resultado indicaría, que cuanto mayor es la cantidad de urea adicionada inicialmente, menor es el rendimiento de la reacción de hidroxilación ( $\eta_h$ ). Este resultado podría relacionarse nuevamente con el papel que juega la urea como terminador en la reacción de polimerización. Es decir, existiría una concentración límite de urea, en este caso > que un 30 % en exceso respecto a la concentración de cationes inicialmente adicionado, para la cual la urea actuaría no sólo como iniciador de la síntesis, si no también como terminador. Esto explicaría, que las partículas sintetizadas mediante SHN(YZ)1.6 tuvieran una superficie más hidroxilada que las partículas procedentes de la síntesis SHN(YZ)1.3, la presencia de fase tetragonal en las partículas procedentes de la síntesis SHN(YZ)1.6 y que la concentración de urea hidrolizada fuera menor en el caso de la síntesis SHN(YZ)1.6 que en la síntesis SHN(YZ)1.3.

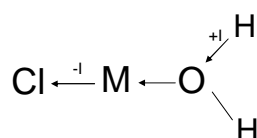
**Tabla III.7 Caracterización de las síntesis seleccionadas: pH inicial ( $\text{pH}_0$ ) pH final alcanzado en cada una de ellas ( $\text{pH}_f$ ) y el rendimiento en % de la reacción de hidrólisis de la urea ( $\eta_h$ ) así como los mmoles de urea que entran a formar parte en la reacción de hidroxilación de los cationes ( $\text{mmol urea}_h$ ).**

Síntesis	$\text{pH}_0$	$\text{pH}_f$	$\eta_h$ (%)	$\text{urea}_h$ (mmoles)
SHN(YZ)1.3	$2.2 \pm 0.1$	$4.9 \pm 0.1$	29.6	0.38
SHN(YZ)1.6	$2.2 \pm 0.1$	$8.0 \pm 0.1$	3.0	0.06

Por último, el pico ancho exotérmico, que aparece entre 450 °C y 1000 °C, puede estar relacionado con diferentes procesos que tienen lugar junto con la oxidación de los compuestos orgánicos (urea residual y sus compuestos intermedios<sup>[233]</sup>), como son la cristalización de  $\text{ZrO}_2$  procedente de la fracción de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  que no ha reaccionado<sup>[105]</sup> y también de la que se ha formado durante la síntesis, y transformaciones de fase de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[217]</sup>.

Los resultados de la caracterización de los productos obtenidos en la síntesis hidrotermal de YSZ utilizando como sales precursoras cloruros y nitratos de circonilo e itrio indican que no existen diferencias significativas en cuanto al producto de síntesis obtenido, ya que, en ambos casos, la fase cúbica es el producto mayoritario y el tamaño de partícula es  $< 10\text{nm}$ . Sin embargo, los estudios realizados para determinar la relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ : urea apuntan a que existe una diferencia de reactividad entre ambas sales. Por un lado, los rendimientos que se obtienen cuando se utilizan cloruros como precursores varían entre el 70 y el 90%, sin embargo, cuando los precursores son nitratos las síntesis son siempre cuantitativas. Por otro lado, se ha observado que para las mismas condiciones de síntesis (concentración de precursores,  $\text{pH}_0$ , ciclo térmico y volumen de ocupación del reactor) la concentración de urea inicial para obtener el mismo  $\text{pH}_f$  ( $>5$ ) es diferente. Cuando los precursores son nitratos la concentración de urea necesaria inicialmente es 30 % en moles mayor que cuando los precursores son cloruros. Esto podría indicar que la cinética de reacción con nitratos es más lenta que con cloruros. La interpretación de este hecho podría explicarse en términos de la capacidad de los aniones nitrato y cloruro de ser dispersados, es decir, cuanto más dispersos se mantengan los reactivos durante la reacción, las probabilidades de choque efectivo para que se produzca la reacción serán menores, y por lo tanto la cinética de reacción será más lenta. Sin embargo, ambos aniones tienen la misma carga iónica (-1) y aproximadamente el mismo tamaño iónico ( $\sim 1.8 \text{ \AA}$ )<sup>[215]</sup>, luego podrían ser dispersados

con la misma eficacia para un mismo pH<sup>[171]</sup>. Otra posible explicación sería que al disolver las sales metálicas en agua se formasen complejos del tipo  $[\text{Zr}(\text{A})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{4-x}$   $[\text{Y}(\text{A})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{3-x}$  siendo  $\text{A} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , en lugar de hexacuocaciones. Según está descrito en la bibliografía, el anión  $\text{Cl}^-$  tiene mayor carácter de ligando que el anión nitrato<sup>[234]</sup>, por lo tanto, la probabilidad de que se formen los complejos  $[\text{Zr}(\text{Cl})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{4-x}$  y  $[\text{Y}(\text{Cl})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{3-x}$  es mayor. El anión cloruro es un ligando tipo  $\sigma$ , cuya electronegatividad es mayor que la del oxígeno del agua<sup>[234]</sup>, por lo tanto, por efecto inductivo  $-I$  podría retirar densidad electrónica del metal aumentando su acidez y, en consecuencia, aumentando la acidez de los protones de la molécula de agua por efecto inductivo  $+I$ , de acuerdo al siguiente esquema:



Si la acidez de los protones de las moléculas de agua es mayor, la cinética de la reacción de hidroxilación de los metales es también mayor y esto explicaría las diferentes velocidades de reacción observadas entre cloruros y nitratos.

Por último, los estudios realizados mediante espectroscopía Raman e IR, microscopía de transmisión de alta resolución y los análisis térmicos, han puesto de manifiesto el papel que podría desempeñar la urea como terminador en la reacción de polimerización. Para las condiciones de síntesis utilizadas en este capítulo, existiría una concentración límite de urea, en estas condiciones  $>$  que un 30 % en exceso respecto a la concentración de cationes inicialmente adicionado, para la cual, la urea actuaría no sólo como iniciador de la síntesis, si no también como terminador. Esto explicaría, que las partículas sintetizadas mediante SHN(YZ)1.6 tuvieran una superficie más hidroxídica que las partículas procedentes de la síntesis SHN(YZ)1.3, la presencia de fase tetragonal en las partículas procedentes de la síntesis SHN(YZ)1.6 y que la concentración de urea hidrolizada fuera menor en el caso de la síntesis SHN(YZ)1.6 que en la síntesis SHN(YZ)1.3.

De ahora en adelante, se utilizaran como sales precursoras nitratos debido a las ventajas que presentan: dan lugar a reacciones cuantitativas de  $\text{ZrO}_2$  cúbica y presentan una mejor y más fácil eliminación en las etapas posteriores de calcinación,



- *Circona estabilizada escandia (ScSZ)*

Actualmente, numerosas investigaciones están enfocadas a reducir la temperatura de trabajo en la pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs) desde alta temperatura ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) a temperaturas intermedias ( $800\text{-}500^\circ\text{C}$ ). Cuanto menor sea la temperatura de trabajo, mayor es la estabilidad de la celda y menor el coste del material de interconexión. Para ello se requiere el desarrollo de nuevos materiales de alta calidad que actúen como electrolitos. La circona estabilizada con 8% en moles de itria es uno de los materiales más utilizados como electrolito, sin embargo, la conductividad iónica de este material no es lo suficiente elevada como para ser utilizado como electrolito en SOFCs de temperatura intermedia (IT-SOFCs)<sup>[78]</sup>. La circona cúbica estabilizada con 8 % en moles de escandia (ScSZ), es un material de gran interés en pilas de combustible por ser de los materiales base circona el que mayor conductividad iónica posee<sup>[235]</sup>. Sin embargo, la preparación de estos materiales siempre requiere un proceso de sinterización a temperaturas de  $\sim 1500^\circ\text{C}$  lo que dificulta la preparación de un material homogéneo con buena reproducibilidad. Por esta razón, una síntesis del material ScSZ a baja temperatura es necesario para obtener materiales homogéneos de forma reproducible. En este sentido, la síntesis hidrotermal de ScSZ en condiciones suaves resulta ser un método adecuado para la obtención de polvos de ScSZ nanocristalinos débilmente aglomerados de forma homogénea y reproducible. Los estudios llevados a cabo hasta el momento se han realizado partiendo de una disolución mezcla de precursores (sales metálicas) concentrada ( $0.1\text{-}0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )<sup>[137, 140]</sup> y con una relación  $\text{ZrO}^{2+}$ : urea 1:2.2<sup>[140]</sup>.

El objetivo que se persigue en este apartado es la síntesis hidrotermal en condiciones suaves de polvos ScSZ nanocristalinos. Para ello, se van a utilizar las condiciones de síntesis optimizadas para el sistema YSZ y de esta forma se va a estudiar la influencia de la sustitución del catión  $\text{Y}^{3+}$  por el catión  $\text{Sc}^{3+}$ . Por todo esto, la síntesis del sistema ScSZ se ha llevado a cabo bajo las siguientes condiciones: una disolución mezcla de sales metálicas en concentración diluida,  $4\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , para disminuir la fase monoclinica en el producto final y una relación  $\text{ZrO}^{2+}$ : urea, 1:1.3, es decir un 30 % en moles de urea en exceso. Por analogía con la síntesis SHN(YZ)1.3, llamaremos a esta síntesis SHN(ScZ)1.3.

En la Tabla III.8 se muestran las condiciones de partida de la síntesis hidrotermal de ScSZ adicionando 30% moles en exceso respecto de la concentración de cationes SHN(ScZ)1.3. Tras aplicar el tratamiento térmico en dos etapas ( $80^\circ\text{C}$  / 24 h

seguido de 180 °C/ 48 h) se obtiene como producto de reacción un polvo sedimentado en el fondo del reactor. El pH de las aguas madres alcanzado al final de la reacción es 6.0 y es menos ácido que el que se obtuvo en la síntesis SHN(YZ)1.3 que fue 4.9. El catión  $\text{Sc}^{3+}$  y el catión  $\text{Y}^{3+}$  tienen la misma carga iónica, sin embargo el radio iónico del catión  $\text{Sc}^{3+}$  es menor que el radio iónico del catión, 0.81 Å y 0.91 Å <sup>[75]</sup>. Por lo tanto, la acidez del catión  $\text{Sc}^{3+}$  es mayor que la del catión  $\text{Y}^{3+}$  y como consecuencia la reacción de hidrólisis es más rápida. La diferencia en la velocidad de hidrólisis podría justificar que en las mismas condiciones de reacción (concentración de cationes, concentración de urea y tratamiento térmico) el  $\text{pH}_f$  sea mayor en la síntesis SHN(ScZ)1.3 que en la síntesis SHN(YZ)1.3.

**Tabla III.8. Medidas de pH antes ( $\text{pH}_0$ ) y después ( $\text{pH}_f$ ) de la síntesis SHN(ScZ)1.3 y SHN(YZ)1.3, producto final obtenido, así como las superficies específicas ( $S_e$ ) y las densidades ( $\rho$ ) de de los polvos sintetizados en función de la relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea utilizada.**

Síntesis	Producto	$\text{pH}_0$	$\text{pH}_f$	$S_e$ ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )
SHN(ScZ)1.3	Polvo	2.2±0.1	6.0±0.1	59±3	3.5±0.1
SHN(YZ)1.3	Polvo	2.2±0.1	4.9±0.1	127±6	2.5±0.1

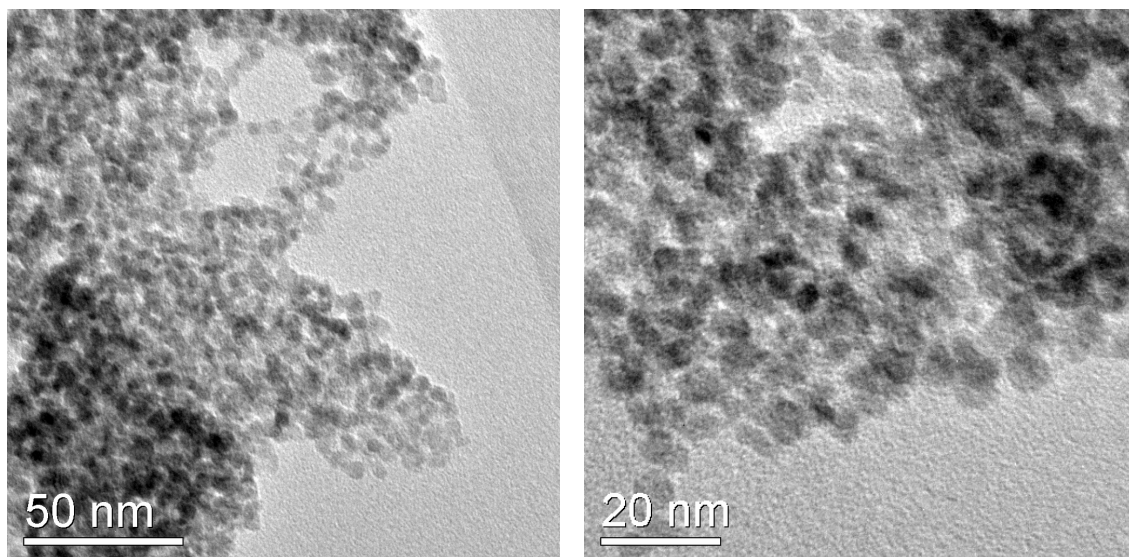
La superficie específica y la densidad de las partículas obtenidas en la síntesis SHN(ScZ)1.3 y secadas a 60 °C durante 2 h fueron de 59  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  y 3.5  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , repectivamente. El valor de  $S_e$  es menor, aproximadamente la mitad, que el valor de superficie específica obtenido para las partículas de SHN(YZ)1.3 que fue de 127  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La densidad teórica del sistema ScSZ es 6.1  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Aunque la densidad experimental es menor que la densidad teórica, la diferencia entre ellas es menor que la diferencia obtenida en los polvos obtenidos en la síntesis SHN(YZ)1.3 ( $\rho_{\text{teórica}} = 6.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\rho_{\text{SHN(YZ)1.3}} = 2.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Estas diferencias podrían indicar que las partículas procedentes de la síntesis SHN(ScZ)1.3 son más oxídicas que las partículas procedentes de la síntesis SHN(YZ)1.3 que tendrían una superficie más hidroxilada. Por lo tanto, el mayor  $\text{pH}_f$  alcanzado, la menor  $S_e$  y la mayor densidad obtenidas en las partículas SHN(ScZ)1.3 respecto a los valores obtenidos para las partículas de SHN(YZ)1.3, serían parámetros que indicarían que la cinética de reacción es mayor en la síntesis SHN(ScZ)1.3 que en la síntesis SHN(YZ)1.3 en base a la mayor velocidad de hidroxilación del catión  $\text{Sc}^{3+}$  respecto del catión  $\text{Y}^{3+}$ , debido a su menor tamaño<sup>[75]</sup>.

Además, los análisis de TXRF realizados en las aguas madres para determinar la concentración de  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Sc}^{3+}$  disueltos tras la síntesis (Tabla III.9), indican que el rendimiento de la reacción, calculado a partir del % de  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Sc}^{3+}$  disueltos en las aguas madres, es de 99.9%, y por tanto se puede decir que la reacción es cuantitativa.

**Tabla III.9.** Concentraciones iniciales de  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Sc}^{3+}$  y concentraciones de los iones  $[\text{Zr(IV)}]_{\text{ac}}$  y  $[\text{Sc(III)}]_{\text{ac}}$  disueltas en las aguas madres calculadas a partir de las medidas de TXRF, así como el rendimiento de la reacción calculado a partir del % de  $\text{Zr}^{4+}$  y  $\text{Sc}^{3+}$  disueltos en las aguas madres.

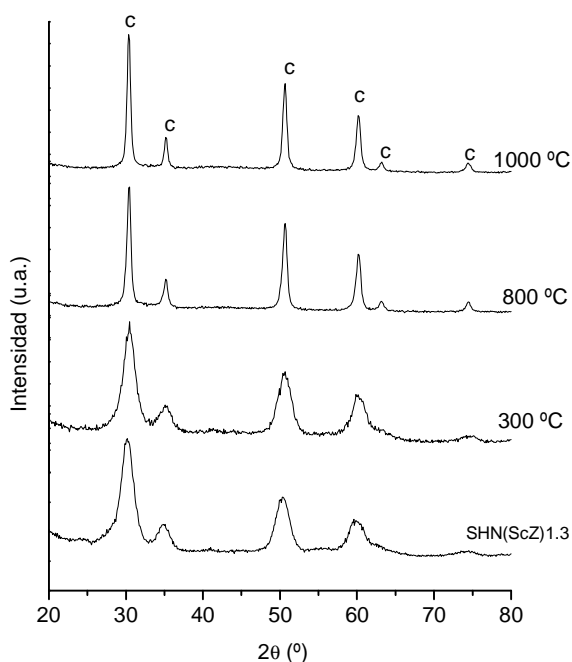
Síntesis	$[\text{Zr}^{4+}]_0$ (molL <sup>-1</sup> )	$[\text{Sc}^{3+}]_0$ (molL <sup>-1</sup> )	$[\text{Zr(IV)}]_{\text{ac}}$ (molL <sup>-1</sup> )	$[\text{Sc(III)}]_{\text{ac}}$ (molL <sup>-1</sup> )	% $\eta$
SHN(ScZ)1.3	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$4.04 \cdot 10^{-4}$	$4.01 \cdot 10^{-4}$	$9.55 \cdot 10^{-6}$	99.9

En la Figura III.19 se muestra una imagen de MET de alta resolución de los polvos de SHN(ScZ)1.3 tras su síntesis y secados a 60 °C durante 2 h. En la micrografía se observa que las partículas están aglomeradas y que el tamaño primario de las mismas está en torno a 4-5 nm. El tamaño primario observado en las partículas procedentes de síntesis SHN(YZ)1.3 estaba en torno a 8-10 nm. Luego por tanto, se puede concluir que bajo las mismas condiciones de síntesis, la sustitución del catión  $\text{Y}^{3+}$  por el catión  $\text{Sc}^{3+}$  provoca una disminución del tamaño de partícula.



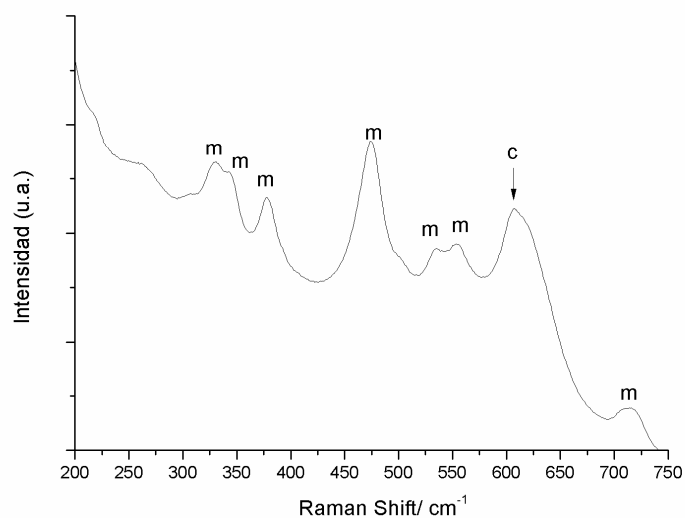
**Figura III.19.** Micrografías de MET, a distintas magnificaciones, de los polvos de SHN(ScZ)1.3 secados a 60 °C durante 2h.

Por otro lado, en el difractograma de rayos X que se muestra en la Figura III.20 confirma que la fase obtenida es cúbica ya que coinciden con los picos de la ficha ASTM (71-1286). La anchura de los picos puede ser consecuencia del efecto del tamaño nanométrico de las partículas, ya que, al aumentar la temperatura de calcinación, aumenta el tamaño de cristal, dando lugar a picos más intensos y estrechos. Debido a la baja resolución de los picos a bajas temperaturas, sólo se puede afirmar que a partir de 800 °C, la única fase presente es la cúbica.



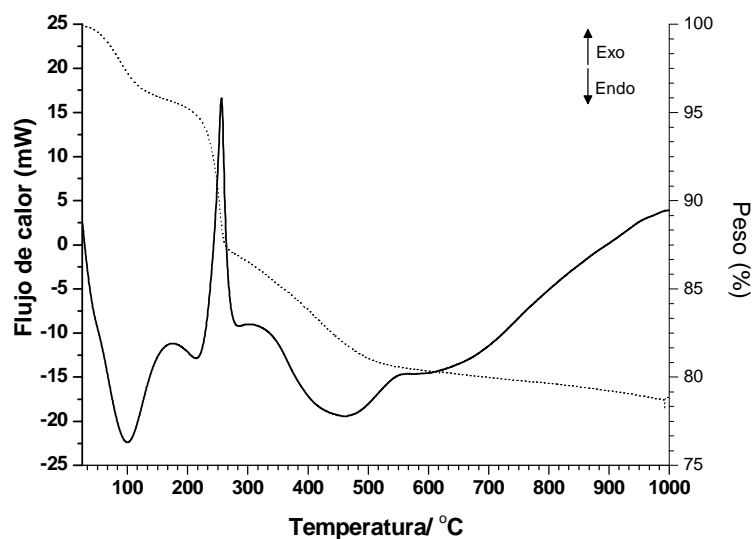
**Figura III.20. Difractograma de rayos X de los polvos SHN(ScZ)1.3 tras su síntesis y calcinados a 300 °C, 800 °C y a 1000 °C durante 30min en aire.**

El espectro Raman del polvo recién sintetizado y secado durante 2h a 60 °C (Figura III.21) muestra que tras la síntesis se obtiene como fase mayoritaria la fase cúbica y como fase secundaria la fase monoclinica. La fase monoclinica es el resultado de la diferente reactividad que poseen los cationes  $\text{ZrO}^{2+}$  y  $\text{Sc}^{3+}$  de la misma forma que ocurría con los cationes  $\text{ZrO}^{2+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  en la síntesis de YSZ



**Figura III.21. Espectro Raman de los polvos SHN(ScZ)1.3 recién sintetizados y secados a 60 °C durante 2h.**

A continuación, se realizó el estudio de la evolución térmica en aire de los polvos SHN(ScZ)1.3 tras su síntesis mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial (Figura III.22).



**Figura III.22. ATD-TG de los polvos SHN(ScZ)1.3 tras su síntesis.**

Los resultados de la termogravimetría indican una pérdida de peso total del 23%, valor que coincide con la pérdida de peso obtenida para los polvos de SHN(YZ)1.3 que

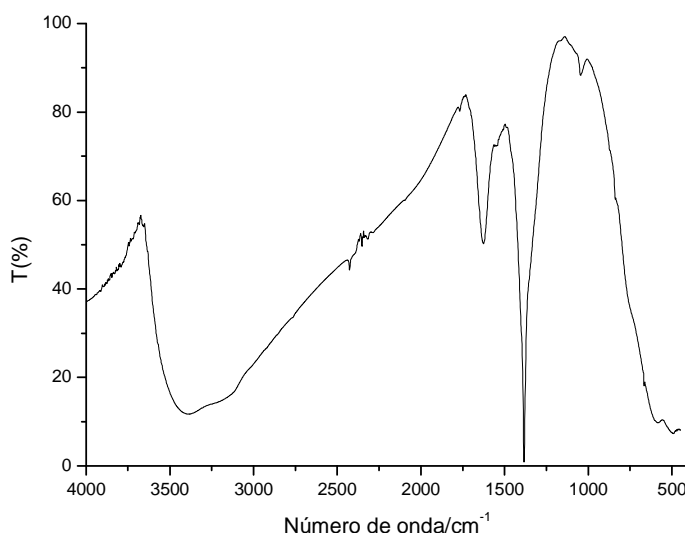
fue ~24%. La primera pérdida de peso, observada a 100°C, es de un ~5%. Esta pérdida puede estar asociada, entre otros fenómenos, a la desorción de agua adsorbida que tiene lugar en este intervalo de temperaturas<sup>[216]</sup>. Teniendo en cuenta que los polvos obtenidos no fueron lavados tras la síntesis, cabe la posibilidad de que los iones  $\text{NO}_3^-$ , procedentes de los precursores ( $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), junto con los iones  $\text{NH}_4^+$ , procedentes de la hidrólisis de la urea, precipiten en forma de  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ . Aproximadamente a 200 °C, dicho compuesto comienza a sublimar y se disocia en óxido nitroso y agua<sup>[219, 227]</sup>.

En el termograma del polvo se observa una pérdida de peso de ~ 10%, asociada a los picos exotérmicos centrados en 254 °C y 330 °C debidas al proceso anteriormente mencionado<sup>[232]</sup>. La pérdida de peso debida a la disociación de la sal de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se puede relacionar con la cantidad de urea que se hidrolizó durante la reacción de síntesis, a través de los moles de  $\text{NH}_4^+$ . Para la síntesis SHN(ScZ)1.3 reacciona 35 % en moles de la urea inicial. La cantidad de urea que reacciona es muy similar al valor obtenido para la síntesis SHN(YZ)1.3, donde reaccionó un ~ 39 % en moles de la urea inicial. Este resultado podría indicar que la hidrólisis de la urea es independiente de la naturaleza química de los cationes y que sólo depende de la cantidad de urea que se adiciona al principio de la síntesis como se ha demostrado en el apartado anterior.

Por último, los picos anchos endotérmicos, que aparece entre 400 °C y 1000 °C, puede estar relacionado con diferentes procesos que tienen lugar junto con la oxidación de los compuestos orgánicos (urea residual y sus compuestos), como son la cristalización de  $\text{ZrO}_2$  procedente de la fracción de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  que no ha reaccionado<sup>[105]</sup> así como la que se forma durante la síntesis, y transformaciones de fase de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[217]</sup>. A 560 °C se observa un pico exotérmico que lleva asociada una pérdida de peso de ~ 1.5%, podría estar relacionado con la pérdida de agua atrapada en la estructura<sup>[217]</sup>.

En el espectro de IR que muestra la Figura III.23 se observa que en el rango de frecuencia de los hidroxilos ( $3500\text{-}3900\text{ cm}^{-1}$ ) se superpone con una banda muy ancha centrada en  $3406\text{ cm}^{-1}$  que puede relacionarse con la presencia de agua, con la banda que corresponde a la vibración de grupos los OH unidos al metal<sup>[236]</sup>. Por otro lado, la ausencia de una banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  pone de manifiesto la ausencia del grupo circonilo,  $\text{Zr}=\text{O}$ , y por tanto verifica que la hidrólisis del precursor ha sido completa. La presencia de dos bandas anchas en torno a  $587$  y  $503\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones características de metal-oxígeno ( $\text{Zr-O}$  y  $\text{Sc-O}$ , respectivamente), indica la formación de

ZrO<sub>2</sub> monoclinica y ScSZ cúbica. En el espectro también se observa la presencia de las bandas características de los enlaces C-N y N-H de la urea (1618, 1457, 1180 cm<sup>-1</sup>) que ponen de manifiesto la presencia de urea en el polvo seco, verificando que la hidrólisis de la urea y su descomposición durante la síntesis es parcial. También pueden identificarse bandas intensas a frecuencias a 1618, 1383 y 1050 cm<sup>-1</sup> que pueden ser asignadas a las tensiones del enlace C=O ( $\nu(\text{CO}_3)$ ). En este caso, no se ha detectado la banda a 1262 cm<sup>-1</sup> característica de la deformación del enlace O-H ( $\delta(\text{OH})$ ). La ausencia de dicha banda indica que no hay hidrogenocarbonatos en la superficie de las partícula. Este hecho, junto con los resultados obtenidos de  $S_e$  y densidad, indica que estas partículas tiene una estructura más oxidica que las partículas de YSZ anteriormente estudiadas. Por tanto, se puede concluir que para las mismas condiciones de síntesis, la velocidad de la reacción SHN(ScZ)1.3 es mayor que en el caso de SHN(YZ)1.3.



**Figura III.23. Espectro de IR de los polvos SHN(ScY)1.3 tras su síntesis**

Las conclusiones más relevantes que se han obtenido en el estudio de la síntesis hidrotermal del sistema binario SHN(ScY)1.3 son:

- Se obtienen nanopartículas de tamaño primario 4nm que están formando aglomerados débiles. La fase cristalográfica obtenida es mayoritariamente cúbica.
- Se ha determinado tanto por espectroscopía de IR como por ADT-TG, que al final de la síntesis existe un remante de urea sin reaccionar que corresponde ~ al 35% en moles de la urea que se adicionó al comienzo de la síntesis.

- Por último, cabe resaltar, que los estudios comparativos llevados a cabo entre la síntesis de los sistemas binarios YSZ y ScSZ bajo las mismas condiciones de síntesis (SHN1.3), han puesto de manifiesto que la hidrólisis de la urea es independiente de la naturaleza química de los cationes que participan en la síntesis.

Las conclusiones obtenidas en el estudio de ambos sistemas binarios, serán las premisas de las que se partirá para abordar el estudio de la síntesis del sistema ternario de circonita estabilizada con itria y escandia (YScSZ).

- *Circonita estabilizada con itria y escandia (YScSZ)*

La síntesis hidrotermal de nanopartículas de circonita estabilizada con itria y escandia se abordó considerando la optimización llevada a cabo para la síntesis de YSZ y ScSZ. Para ello se mantuvieron constantes los parámetros de síntesis: tratamiento térmico largo (80 °C /24 h-180 °C/ 48 h), volumen de ocupación del reactor (86% del volumen total) y concentración inicial de cationes ( $4 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ ).

La estequiometría del compuesto se seleccionó en base a los estudios realizados por Irvine y Politova<sup>[62, 81]</sup>. Para optimizar la composición del sistema ternario  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Sc}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  estudiaron la conductividad y la estabilidad térmica del sistema para distintas concentraciones de dopante manteniendo constante la cantidad de dopante total ( $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Sc}_2\text{O}_3$ ) a 11 % en moles<sup>[62]</sup>. Para ello prepararon por reacción en estado sólido muestras  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_x-(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{(11-x)}-(\text{ZrO}_2)_{89}$  donde  $x$  varía desde 0 hasta 11. El resultado de este estudio puso de manifiesto que el dopado con 2 % en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  es el que exhibe mayor conductividad iónica en aire ( $0.0589 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $T = 800 \text{ °C}$ ). Además, los análisis de rayos X llevados a cabo sobre la muestra sinterizada indicaron que la única fase cristalográfica presente para esta composición es la fase cúbica. Por otro lado, esta composición mostró también una elevada estabilidad frente a la temperatura durante largos periodos de tiempo ya que, tan solo se observó una pequeña disminución en la conductividad (7.3%) tras operar a 800 °C durante 1500h<sup>[62]</sup>. Teniendo en cuenta esto estudios, se ha seleccionado la composición  $(\text{Y}_2\text{O}_3)_2-(\text{Sc}_2\text{O}_3)_9-(\text{ZrO}_2)_{89}$  ya que es la que reúne las mejores características de conductividad y estabilidad con la temperatura y el tiempo de operación.

Una vez seleccionadas las condiciones de síntesis se procedió a optimizar la concentración de urea inicial, como se ha hecho hasta el momento. La cantidad óptima de urea será aquella que al final de la síntesis permita obtener nanopartículas de YScSZ



en un medio estable, es decir a  $\text{pH}_f > 5$ , para evitar la reacción de intercambio iónico  $\text{H}^+/\text{Y}^{3+}$ , que provocaría la lixiviación del  $\text{Y}^{3+}$  y, por tanto, desestabilizaría la estructura cúbica sintetizada<sup>[160]</sup>.

El la Tabla III.10 se muestran las distintas síntesis que se han llevado a cabo en este apartado. Se han estudiado dos concentraciones de urea diferentes: relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea: 1.0:2.2 y 1.0:1.3.

**Tabla III.10. Medidas de pH antes ( $\text{pH}_0$ ) y después ( $\text{pH}_f$ ) de la síntesis, producto final obtenido, así como las superficies específicas ( $S_e$ ) y las densidades ( $\rho$ ) de de los polvos sintetizados en función de la relación molar  $\text{ZrO}^{2+}$ :urea utilizada.**

Síntesis	Producto	$\text{pH}_0$ ( $\pm 0.1$ )	$\text{pH}_f$ ( $\pm 0.1$ )	$S_e$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$\rho$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )
SHN(YScZ)1.3	Polvo	2.2	6.0	$73 \pm 4$	$3.8 \pm 0.1$
SHN(YScZ)2.2	Polvo	2.2	9.7	$126 \pm 6$	$2.4 \pm 0.1$

En ambos casos se obtiene como producto final un polvo precipitado en el medio de síntesis. El pH final obtenido al final de las síntesis es  $> 5$ , por lo tanto, el medio de síntesis es estable y no debería producirse la lixiviación del catión  $\text{Y}^{3+}$ .

La superficie específica y la densidad de las partículas obtenidas en la síntesis SHN(YScZ)1.3 y SHN(YScZ)2.2 secadas a  $60^\circ\text{C}$  durante 2 h fueron de  $73 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $3.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  y  $126 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $2.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , respectivamente. El valor de  $S_e$  obtenido SHN(YScZ)1.3 es menor que el valor de superficie específica obtenido para las partículas de SHN(YScZ)2.2,  $127 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Sin embargo, la densidad del polvo de la síntesis SHN(YScZ)2.2 es menor que la que se obtiene en el polvo correspondiente a la síntesis SHN(YScZ)1.3. Estas diferencias podrían indicar, a priori, que las partículas procedentes de la síntesis SHN(YScZ)1.3 están menos hidroxiladas que las partículas procedentes de la síntesis SHN(YScZ)2.2 que tendrían una estructura más hidroxilada. Siguiendo con la metodología de interpretación de este hecho, deberíamos pensar que la reacción de síntesis SHN(YScZ)1.3 está más avanzada que la reacción de síntesis SHN(YScZ)2.2, a pesar de que en esta última se alcance un  $\text{pH}_f$  más básico. Llegados a este punto, se podría plantear el papel que juega la urea como terminador de la síntesis. Es decir, podríamos pensar que la concentración de urea que se adiciona al comienzo de la síntesis, se va a dividir en tres etapas: 1) urea que se hidroliza y genera aniones hidroxilo que posteriormente reaccionarán con los cationes, 2) urea que actúa como

terminador de la síntesis y 3) urea que continua hidrolizándose tras la etapa de nucleación y crecimiento de las partículas generando un medio estable. En la etapa 2, la urea, que es una base de Lewis, actuaría como terminador del proceso de polimerización/ condensación por reacción ácido/base con los metales. De esta forma, la urea evitaría la elongación de las cadenas poliméricas y potenciaría que el punto de sobresaturación se alcance antes.

En la imagen de la Figura III.24 se muestra un esquema de los dos mecanismos de terminación de la etapa de polimerización que se han planteado. Para simplificar, sólo se ha indicado una porción de cadena polimérica que contiene solo el catión Zr, pero los resultados obtenidos se pueden extrapolar a los cationes Y y Sc, puesto que los tres son ácidos de Lewis.

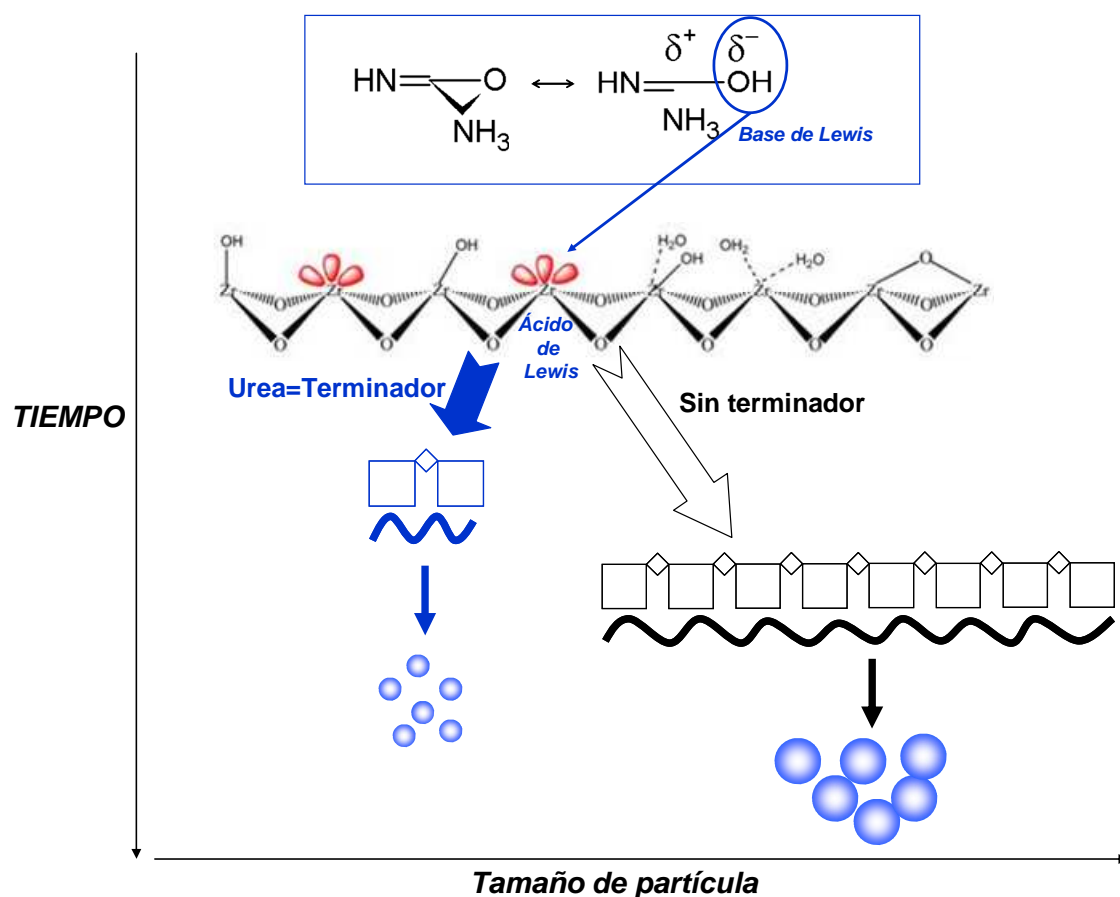


Figura III.24. Esquema donde se ilustra la etapa de terminación de la polimerización con y sin urea como terminador.

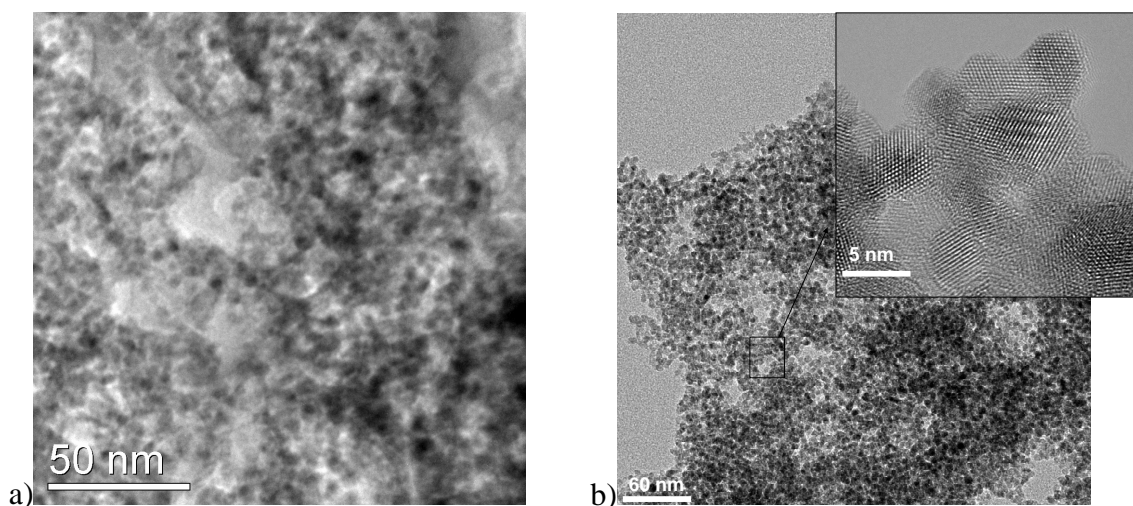
Esta hipótesis está apoyada por los análisis de las aguas madres realizados por TXRF y que se muestran en la Tabla III.11. El rendimiento de la reacción, calculado en función de la concentración de Zr es cuantitativo en ambos casos.

**Tabla III.11. Concentraciones iniciales de  $Zr^{4+}$ ,  $Sc^{3+}$  e  $Y^{3+}$  y concentraciones de  $Zr^{4+}$ ,  $Sc^{3+}$  e  $Y^{3+}$  disueltas en las aguas madres calculadas a partir de las medidas de TXRF, así como el rendimiento de la reacción calculado a partir del % de  $Zr^{4+}$ ,  $Sc^{3+}$  e  $Y^{3+}$  disueltos en las aguas madres.**

Síntesis	$[Zr^{4+}]_0$ (molL <sup>-1</sup> )	$[Sc^{3+}]_0$ (molL <sup>-1</sup> )	$[Y^{3+}]_0$ (molL <sup>-1</sup> )	$[Zr^{4+}]$ (molL <sup>-1</sup> )	$[Sc^{3+}]$ (molL <sup>-1</sup> )	$[Y^{3+}]$ (molL <sup>-1</sup> )	$\eta$ (%)
SHN(YScZ)1.3	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$4.04 \cdot 10^{-4}$	$9.00 \cdot 10^{-5}$	$8.95 \cdot 10^{-6}$	$1.30 \cdot 10^{-7}$	$9.00 \cdot 10^{-7}$	99.70
SHN(YScZ)2.2	$4.00 \cdot 10^{-3}$	$4.04 \cdot 10^{-4}$	$9.00 \cdot 10^{-5}$	$3.73 \cdot 10^{-7}$	0	$1.46 \cdot 10^{-7}$	99.99

En ambos casos, se detecta  $Y^{3+}$  disuelto en las aguas madres a pesar de que el pHf es  $> 5$  y por tanto, no debería producirse la lixiviación de dicho catión. Este hecho podría deberse a que de los tres cationes metálicos que participan en la síntesis el menos ácido de todos es el  $Y^{3+}$ , ya que, su relación carga/radio es la menor de los tres<sup>[75]</sup>. La menor acidez de este catión hace que su velocidad de hidroxilación sea más lenta que la de los otros dos cationes metálicos. Sin embargo, la concentración del catión  $Y^{3+}$  es superior en la síntesis SHN(YScZ)1.3 que en la síntesis SHN(YScZ)2.2. Lo mismo ocurre con el catión  $Sc^{3+}$  que sólo se detecta en la síntesis SHN(YScZ)1.3. Este resultado está en consonancia con la hipótesis planteada. En la síntesis SHN(YScZ)1.3 las condiciones alcanzadas son las adecuadas para que la urea actúe como terminador, acelerando el proceso de nucleación y crecimiento, de tal forma que la etapa de terminación se produciría sin que la reacción de hidroxilación de los cationes hubiese finalizado.

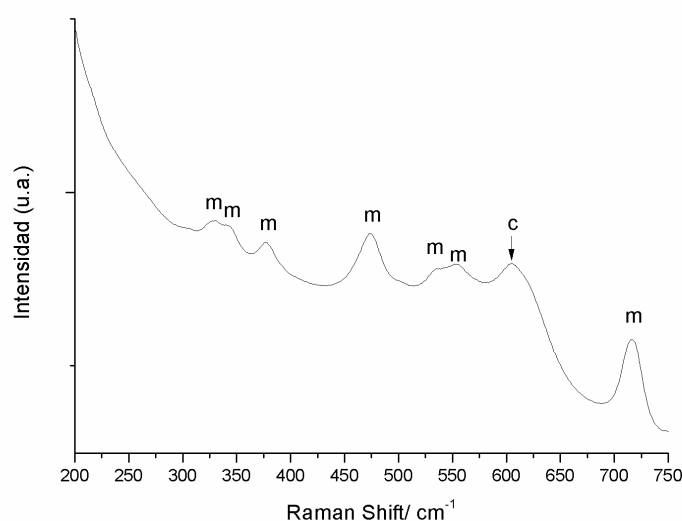
En la Figura III.25 se muestra una imagen de MET de los polvos de SHN(YScZ)1.3 y de SHN(YScZ)2.2 recién sintetizados y secados en aire, a 60 °C durante 2 h. En la micrografía se observa que las partículas están aglomeradas y que el tamaño primario de las mismas está en torno a 4- 5nm.



**Figura III.25. Micrografías de MET de los polvos de a) SHN( YScZ)1.3 y b) SHN( YScZ)2.2 secados a 60 °C durante 2h.**

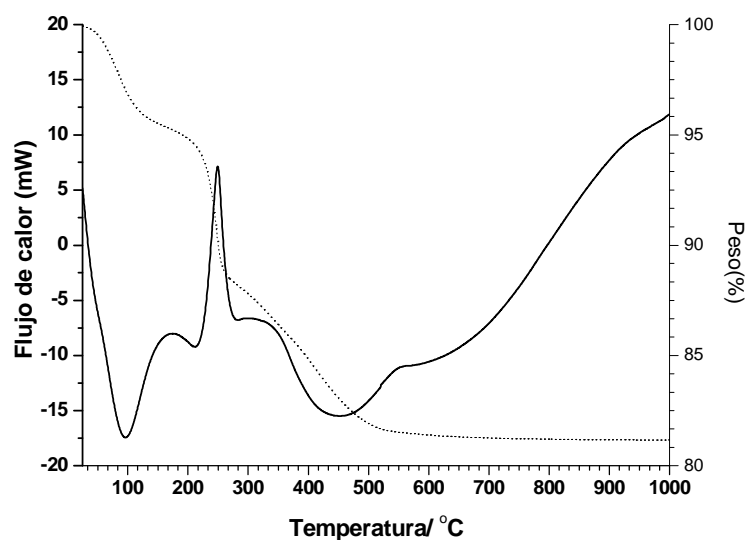
Las fases cristalográficas del polvo obtenido mediante las síntesis SHN(YScZ)2.2 y SHN(YScZ)1.3 se identificaron mediante espectroscopía Raman, ya que como se ha comentado anteriormente, es una técnica más sensible que la difracción de rayos X.

En la Figura III.26 se muestran el espectro de los polvos SHN(YScZ)1.3 tras su síntesis. La presencia de  $\text{ZrO}_2$  cúbica se confirma mediante la banda detectada entre  $616\text{-}620\text{ cm}^{-1}$ , <sup>[124, 226]</sup>. La anchura de la banda depende de la fase, cuanto más ancho más vacantes tiene la red debido al fenómeno de estados de densidad, ya que, al aumentar el número de vacantes de oxígeno, aumenta el desorden generado por los fonones en la red. Las bandas observadas a  $382\text{ cm}^{-1}$  y  $395\text{ cm}^{-1}$  corresponden al porta de vidrio que se utilizó durante la espectrometría. El resto de los picos se asocian presencia de fase monoclinica<sup>[226]</sup>. En el espectro no se detectan bandas característicos de la fase tetragonal. Las bandas que se identifican a  $547\text{ cm}^{-1}$  y a  $623\text{ cm}^{-1}$  corresponden a la flexión de los enlaces NCO de la urea. Por lo tanto, podemos concluir, que los polvos sintetizados según las síntesis SHN(YScZ)1.3 están formados mayoritariamente por fase cúbica y una fase secundaria, correspondiente de  $\text{ZrO}_2$  monoclinica que no fue dopada.

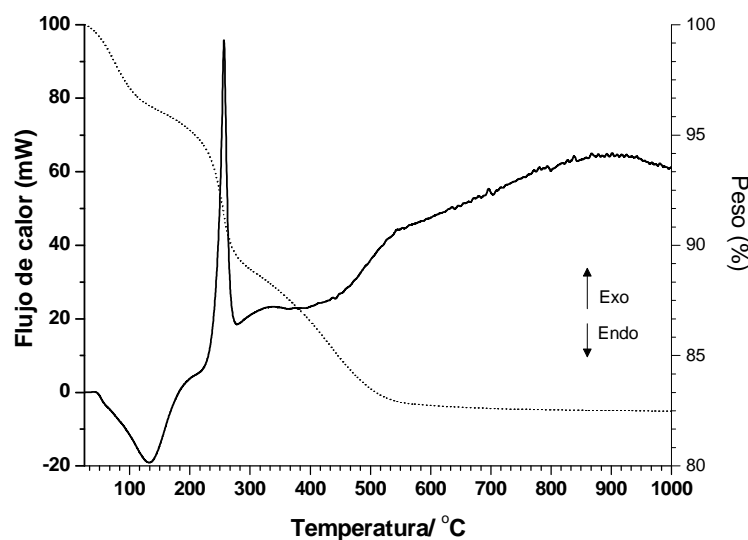


**Figura III.26. Espectro Raman de los polvos correspondientes a la síntesis del sistema ternario SHN(YScZ)1.3 después de haber sido secados previamente a 60°C durante 2h.**

En la Figura III.27 se muestra la evolución térmica en aire de los polvos SHN(YScZ)2.2 y SHN(YScZ)1.3 tras su síntesis. Los resultados de la termogravimetría indican una pérdida de peso total de ~18% en ambos casos. La primera pérdida de peso, observada entre 100 y 220 °C, corresponde a un 6 %. Esta pérdida puede estar asociada, entre otros fenómenos, con la desorción de agua adsorbida que tiene lugar en este intervalo de temperaturas<sup>[216]</sup>. Como en los casos anteriores, los polvos obtenidos no fueron lavados tras la síntesis, por tanto, es posible que los  $\text{NO}_3^-$ , procedentes de los precursores  $(\text{ZrONO}_3)_2$  y  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ , junto con los  $\text{NH}_4^+$ , procedentes de la hidrólisis de la urea, precipiten en forma de  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ . Aproximadamente a 195°C, la sustancia sublima y se disocia en óxido nitroso y agua<sup>[219, 227]</sup>. La pérdida de peso que muestra el termograma correspondiente a los polvos de la síntesis SHN(YScZ)2.2 es de 10.3% y está asociada a dos picos exotérmicos centrados a 257 °C y 327 °C puede ser debida al proceso anteriormente mencionado<sup>[232]</sup>. En el termograma obtenido para los polvos sintetizados mediante SHN(YScZ)1.3 volvemos a tener la misma situación: una pérdida de peso de 10.7% asociada a dos picos exotérmicos centrados en 250 °C y 329 °C.



a)



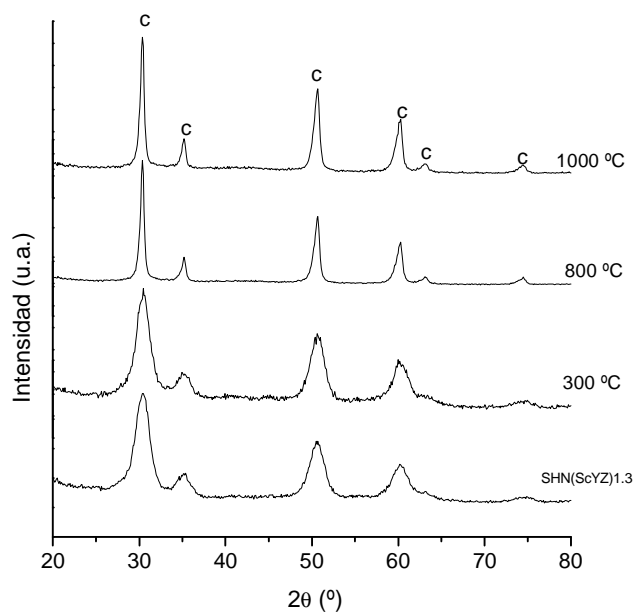
b)

**Figura III.27. ATD-TG de los polvos a) SHN(YScZ)1.3 y b)SHN(YScZ)2.2 tras su síntesis.**

Como en los casos anteriores, la pérdida de peso debida a la disociación de la sal de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  se puede relacionar con la cantidad de urea que se hidrolizó durante la reacción de síntesis, a través de los moles de  $\text{NH}_4^+$ . El resultado final obtenido es que en ambos casos, sólo se hidroliza y participa en el proceso de hidroxilación de los cationes metálicos ~ 35 % de la urea adicionada. Existe una diferencia significativa entre la síntesis de los sistemas binarios y la de los ternarios en cuanto a la cantidad de urea hidrolizada. En la síntesis de los sistemas binarios (YSZ y ScSZ) se observó que la cantidad de urea hidrolizada dependía sólo de la cantidad de urea adicionada al comienzo de la reacción y no de la naturaleza del catión utilizado. Sin embargo, en el

caso de la síntesis del sistema ternario no se ha observado esa dependencia proporcional entre la concentración de urea adicionada al inicio de la reacción y la cantidad de urea que se hidroliza. En la síntesis del sistema ternario la cantidad de urea que se hidroliza es constante (~ 35 % de la urea adicionada inicialmente) e independiente de la cantidad de urea inicial. Por lo tanto, la adición de un 30% de urea en exceso respecto a la concentración inicial de cationes, sería una cantidad optima, ya que permite obtener nanopartículas de ScYSZ con una fase cristalográfica mayoritariamente cúbica en un medio de síntesis con un pH adecuado,  $\text{pH} > 5$ , que impida la lixiviación del catión  $\text{Y}^{3+}$ ,<sup>[160]</sup>.

Por último, el pico ancho exotérmico, que aparece entre 450°C y 1000°C, puede estar relacionado con diferentes procesos que tienen lugar junto con la oxidación de los compuestos orgánicos, como son la cristalización de  $\text{ZrO}_2$  formada durante la síntesis y la procedente de la fracción de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  que no ha reaccionado<sup>[105]</sup>; así como a transformaciones de fase de  $\text{ZrO}_2$ <sup>[217]</sup>. Los procesos de transformación de fase no fueron detectados mediante difracción de rayos X, como se observa en la Figura III.28 donde se muestra la secuencia de los difractogramas de rayos X de los polvos tras su síntesis y calcinados a distintas temperaturas. En ambos se detecta un pico exotérmico con cuyo máximo de temperatura se encuentra a 560 °C. y que lleva asociada una pérdida de peso de ~1%. Este pico podría corresponder a la pérdida de agua que se encuentra atrapada en la estructura<sup>[217]</sup>.

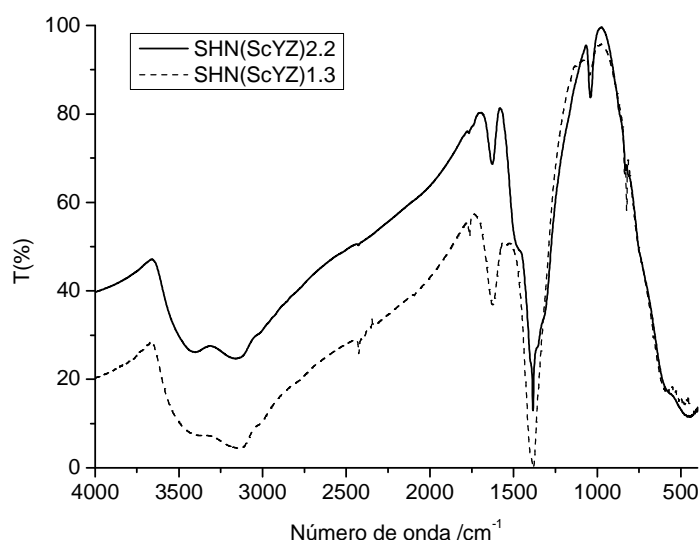


**Figura III.28. Difractogramas de rayos X de los polvos de la síntesis SHN(ScYZ)1.3 tras su síntesis y calcinados a 300, 800 y 1000 °C.**

A continuación, se llevó a cabo el estudio del polvo seco mediante espectroscopía IR. En el espectro que se muestra en la Figura III.29 se observa que en el rango de frecuencia de los hidroxilos ( $3500\text{--}3900\text{ cm}^{-1}$ ) aparecen en ambos casos una banda ancha centrada en  $3422\text{ cm}^{-1}$  que puede relacionarse con la presencia de agua y con la vibración de grupos los OH unidos al metal. La ausencia de una banda a  $1000\text{ cm}^{-1}$  pone de manifiesto, en ambos casos que no existe la ausencia del grupo circonilo, Zr=O, y por tanto verifica que la hidrólisis del precursor ha sido completa. La presencia de dos bandas anchas en torno a  $589$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a las vibraciones características de metal-oxígeno (Zr-O y Sc-O e Y-O, respectivamente), indica la formación de  $\text{ZrO}_2$  monoclinica y ScYSZ. La presencia de las bandas características de los enlaces N-H ( $3146\text{ cm}^{-1}$ ), C=O ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ), y C-N ( $828\text{ cm}^{-1}$ ) ponen de manifiesto la presencia de urea en el polvo seco, verificando que la hidrólisis de la urea y su descomposición durante la síntesis es parcial. Las bandas centradas en  $1630$ ,  $1382$  y  $1039\text{ cm}^{-1}$  pueden ser asignadas a las tensiones del enlace C=O ( $\nu(\text{CO}_3)$ ). En este caso, no se ha detectado la banda a  $1262\text{ cm}^{-1}$  característica de la deformación del enlace O-H ( $\delta(\text{OH})$ ). Luego, la ausencia de dicha banda podría indicar que no hay hidrogenocarbonatos en la superficie de las partículas. La presencia de hidrogenocarbonatos puede considerarse como indicador de centros básicos, como son los hidroxilos superficiales. La ausencia de hidrogenocarbonatos indicaría que la



concentración de hidroxilos en la superficie de las partículas sería baja. Este hecho, junto con los resultados obtenidos de  $S_e$  y densidad, indica que estas partículas tienen una estructura oxidica similar a la que se obtuvo en el caso de las partículas procedentes de la síntesis SHN(ScZ)1.3.



**Figura III.29.** Espectros de IR de los polvos a) SHN(YSZ)1.3 y b) SHN(YSZ)2.2 tras su síntesis

En resumen, se ha demostrado que la síntesis de nanopartículas mediante síntesis hidrotermal en condiciones suaves es permite satisfacer los objetivos fijados en cuanto a estructura cristalina obtenida (fase cúbica), tamaño nanométrico, alta pureza, elevada y superficie específica, tanto en los sistemas binarios YSZ y ScSZ como en el ternario YScSZ.

### III.1.2 Síntesis hidrotermal de partículas de YSZ en condiciones supercríticas

El objetivo de este estudio fue sintetizar YSZ en un solo paso, reducir el tiempo de reacción y evitar la utilización de un reactivo adicional como la urea. El estudio de la síntesis de YSZ en condiciones supercríticas se eligió con un doble objetivo: en primer lugar, porque es un material que no ha sido sintetizado en la literatura bajo estas condiciones y, en segundo lugar, porque se pretende comparar el producto de síntesis obtenido en condiciones supercríticas con el obtenido en condiciones suaves. Teniendo en cuenta esto, se examinaron los parámetros de los que depende el proceso de síntesis

en condiciones supercríticas: Temperatura (T), Presión (P), tiempo de reacción (tr) y concentración de los precursores.

Los fluidos supercríticos suponen un medio atractivo de síntesis ya que permiten controlar fácilmente la disolución de los reactivos y la precipitación de los productos con pequeños cambios en la temperatura y en la presión<sup>[237]</sup>.

La síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas requiere un reactor específico que sea capaz de alcanzar temperaturas y presiones supercríticas y que además posea una gran resistencia a la corrosión. El reactor utilizado en este estudio (Figura II.4) fue construido con el objeto de sintetizar partículas en flujo continuo ya que, este método tiene una mayor aplicación industrial que la síntesis de partículas en un reactor estanco.

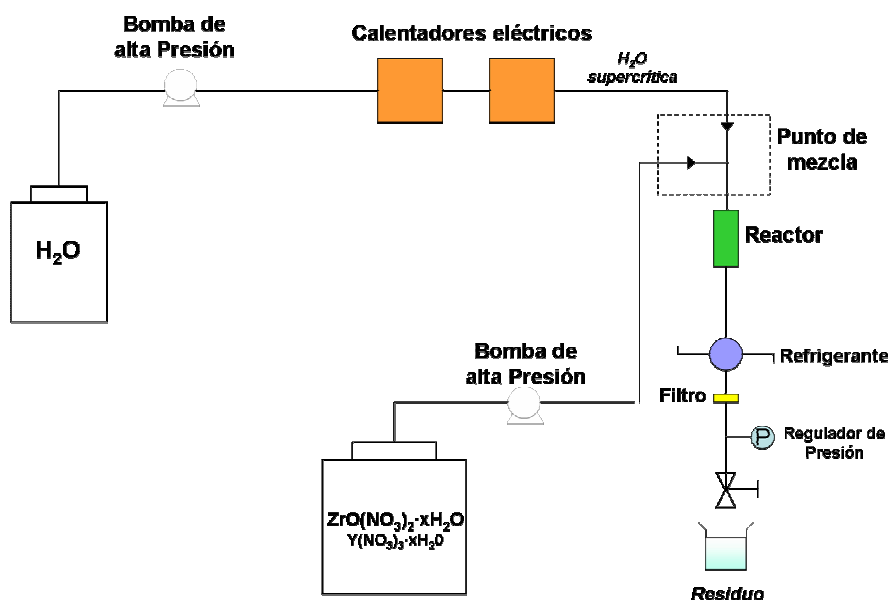


Figura III.30. Esquema del sistema de reactor de flujo.

Las partículas sintetizadas se van depositando en el filtro del reactor. Una vez que la síntesis ha terminado, las partículas se recogen en 20 mL de agua destilada. Las partículas sintetizadas se resuspenden en agua destilada y formarán el sistema que denominaremos filtro. Al pH de este sistema le denominaremos  $pH_{\text{filtro}}$  para distinguirlo del pH de las aguas residuales al que denominaremos  $pH_r$ .

Todas las síntesis se llevaron a cabo utilizando como precursores  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  (MaTeck, Alemania) y  $Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  (MaTeck, Alemania) en proporción molar (92:16). Inicialmente se produce la hidroxilación de los cationes  $ZrO^{2+}$  e  $Y^{3+}$  y se obtiene  $Zr(OH)_4$  e  $Y(OH)_3$  que por acción de la temperatura se

descomponen para dar  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , respectivamente, liberándose al medio de síntesis ácido nítrico lo que implica una disminución de pH.

Los parámetros determinantes en este método de síntesis son los siguientes: temperatura (T), presión (P), tiempo de reacción (tr) y concentración de la disolución de partida ( $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$  y  $[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ ).

En el presente trabajo, se han llevado a cabo nueve síntesis (ver epígrafe II.1.1) combinando temperaturas de reacción de 350, 380 y 400 °C con presiones de 25, 30 y 35 MPa, concentraciones iniciales de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  de  $2.2 \cdot 10^{-3}$ ,  $1.21 \cdot 10^{-3}$  y  $2.2 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  y tiempos de reacción de 30, 60 y 90s, con el objetivo de estudiar la influencia de cada uno de ellos en la síntesis de nanopartículas de YSZ.

El rendimiento de la reacción ( $\eta$ ) fue evaluado mediante la medida de la concentración de Zr e Y en las aguas residuales mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total. La concentración de [Zr] e [Y] en las aguas residuales, y el rendimiento calculado para cada una de las reacciones llevadas a cabo en este estudio se muestra en la Tabla III.12. En todos los casos el rendimiento se encuentra entre un 95 y un 100%, por lo tanto, la reacción de síntesis hidrotérmal bajo estas condiciones puede ser considerada completa a pesar del corto tiempo de reacción utilizado (30 - 90s). Los rendimientos obtenidos son comparables con los que se obtuvieron en la síntesis hidrotérmal de nanopartículas de YSZ utilizando condiciones suaves ( $P=0.1-1 \text{ MPa}$ ,  $T=80-180 \text{ °C}$  y  $\text{tr}=72 \text{ h}$ ), estudiada en el epígrafe III.1.1.

A la vista de los resultados mostrados en la Tabla III.12 se observa que al extremar las condiciones de síntesis, es decir, cuando se aumenta la temperatura, la presión, el tiempo de reacción y la concentración de las disoluciones de las sales de partida, se observa una disminución del pH final de la reacción y una mayor concentración de catión  $[\text{Y}^{3+}]$  en las aguas residuales. Este hecho se puede explicar en base a las reacciones de hidroxilación de los cationes y la formación en ambas de  $\text{HNO}_3$  [ec. III-14, ec. III-15 y ec. III-16]. Según el principio de Le Châtelier, al extremar las condiciones de reacción, es decir, al aumentar la temperatura, la presión y la concentración, se provoca un desplazamiento del equilibrio hacia la derecha con la formación de YSZ y  $\text{HNO}_3$ , que por las condiciones del sistema de reacción (en flujo y condiciones supercríticas del agua) no puede ser neutralizado. Como se indicó anteriormente, cuando el pH del medio es menor que 5 aumenta la probabilidad de que se produzca la reacción de intercambio iónico  $\text{H}^+/\text{Y}^{3+}$ , con la consiguiente disolución de  $\text{Y}^{3+}$  procedente de la red cristalina de la YSZ<sup>[160]</sup>.

**Tabla III.12. Medidas de pH obtenidas en las aguas recogidas en el filtro del reactor ( $\text{pH}_{\text{filtro}}$ ) y en las aguas residuales ( $\text{pH}_r$ ). Rendimiento de la reacción calculado a partir de la concentración de Zr e Y en las aguas residuales ( $\eta$ ). Porcentaje molar de  $[\text{ZrO}^{2+}]$  e  $[\text{Y}^{3+}]$  disuelto en las aguas residuales ( $\text{Zr}_r\%$  y  $\text{Y}_r\%$ ).**

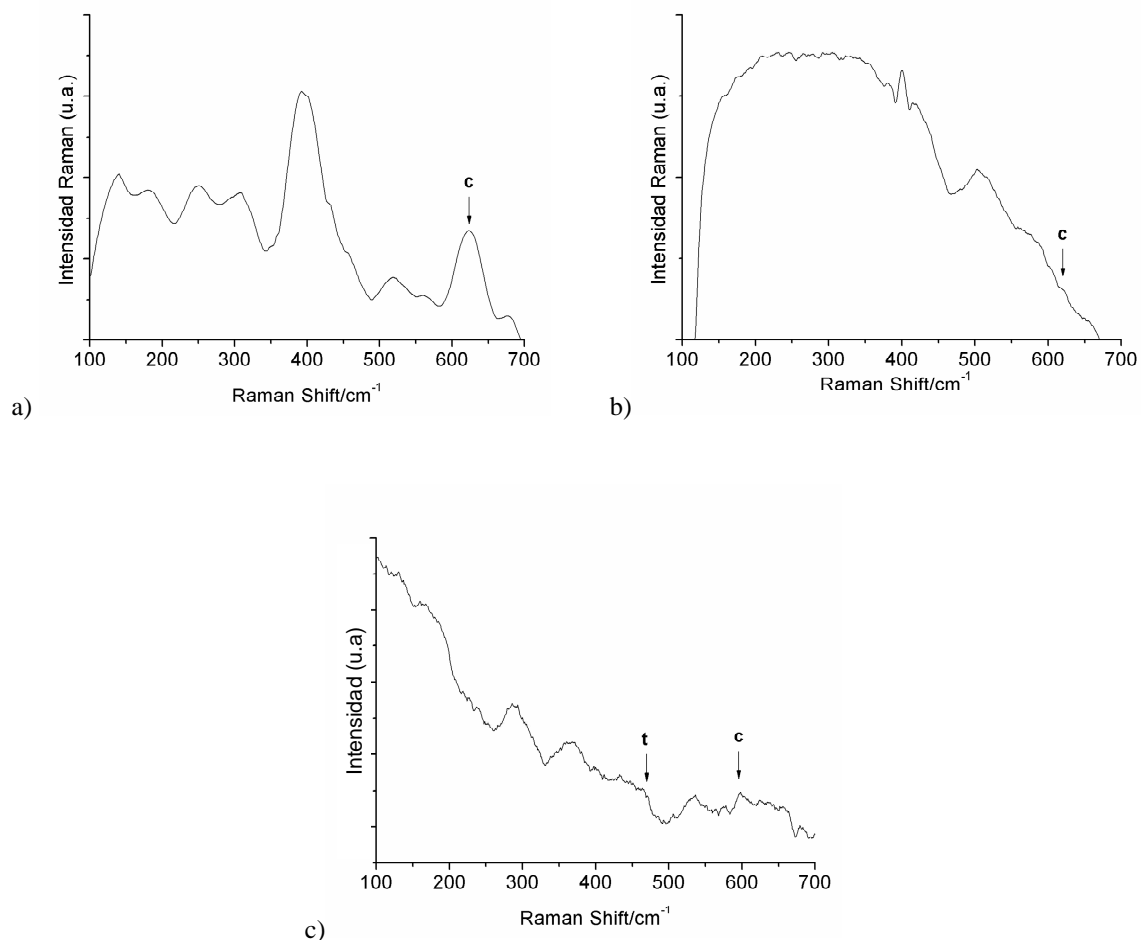
Síntesis	$\text{pH}_{\text{filtro}}$	$\text{pH}_r$	$\text{Zr}_r\%$ ( $\text{molL}^{-1}$ )	$\text{Y}_r\%$ ( $\text{molL}^{-1}$ )	H(%)
SHSup-REF	4.8 $\pm$ 0.1	2.7 $\pm$ 0.1	0.00	6.22	100
SHSup-T380	4.8 $\pm$ 0.1	2.3 $\pm$ 0.1	0.00	4.47	100
SHSup-T400	6.9 $\pm$ 0.1	2.2 $\pm$ 0.1	0.03	27.76	100
SHSup-P25	5.4 $\pm$ 0.1	2.3 $\pm$ 0.1	3.31	12.18	96.7
SHSup-P35	6.6 $\pm$ 0.1	2.4 $\pm$ 0.1	0.00	8.07	100
SHSup-tr30	-	5.3 $\pm$ 0.1	0.00	1.51	100
SHSup-tr90	7.3 $\pm$ 0.1	2.6 $\pm$ 0.1	0.02	4.26	100
SHSup-C1.21 $10^{-2}$	3.1 $\pm$ 0.1	1.7 $\pm$ 0.1	0.00	22.51	100
SHSup-C2.2 $10^{-2}$	3.4 $\pm$ 0.1	1.5 $\pm$ 0.1	4.59	27.38	95.4

A continuación, se estudiará la influencia de los distintos parámetros que gobiernan la síntesis hidrotermal de YSZ en condiciones supercríticas en un reactor de flujo. Para ello, los polvos sintetizados recogidos en el filtro del reactor y resuspendidos fueron secados a 60 °C en aire durante 2h y caracterizados mediante espectroscopía Raman y MEB.

- *Influencia de la temperatura (T)*

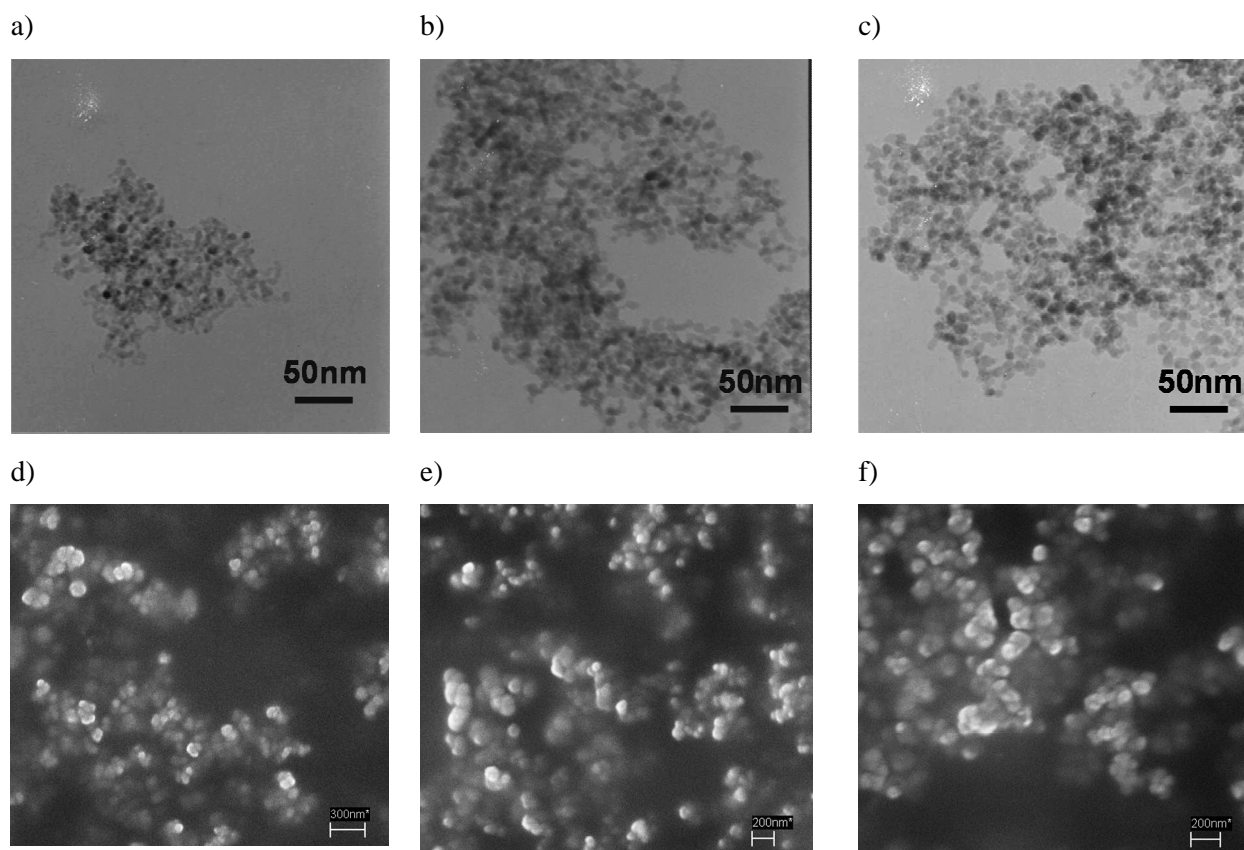
La temperatura de reacción se varió entre 350 y 400 °C<sup>[131, 238]</sup> para determinar la formación de la fase cúbica de la circona manteniendo constantes la presión (P), la concentración de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  y el tiempo de reacción (tr), a los siguientes valores: 30MPa , 0.0022M y 1min, respectivamente. La presencia de la fase cúbica de la circona para las temperaturas evaluadas se determinó mediante espectroscopía Raman (Figura III.31). En todos los casos, se identificó la banda característica a 607 $\text{cm}^{-1}$  confirmando la presencia de fase cúbica<sup>[224]</sup>. La fase tetragonal sólo se identificó a la T más alta, a 400 °C<sup>[224]</sup>. A partir de esta temperatura, la velocidad de hidroxilación de los cationes debe ser notablemente diferente, ya que mientras el  $\text{ZrO}^{2+}$  se hidroxila cuantitativamente, el 28% de los moles de  $\text{Y}^{3+}$  inicial se recoge en las aguas residuales.

A partir de los moles de  $Y^{3+}$  recogidos en las aguas madres, se estima el % de  $Y_2O_3$  que se encuentra dopando la red cristalina de la circona. Para ello se parte de la suposición de que todo el catión  $Y^{3+}$  disuelto en las aguas madres procede de la red cristalina de la YSZ y que como consecuencia del pH ácido del medio el ión  $Y^{3+}$  pasó al medio mediante la reacción de intercambio iónico  $H^+/Y^{3+}$ . Según este cálculo, se ha estimado que en estas condiciones la red de la  $ZrO_2$  tiene un déficit de  $Y_2O_3$  obteniéndose  $ZrO_2$  dopada con 3.6 % en moles de  $Y_2O_3$ , en lugar de  $ZrO_2$  dopada con 8 % en moles de  $Y_2O_3$ , por tanto, se formará circona tetragonal mayoritariamente. En este estudio no se ha determinado cuantitativamente el porcentaje de cada fase debido a que no se cuenta con una cantidad de muestra adecuada para ello. Sin embargo, en la bibliografía se recogen datos que apuntan a que cuanto mayor es la temperatura de síntesis mayor es la probabilidad de que se forme circona monoclinica<sup>[239]</sup>.



**Figura III.31.** Espectros Raman de los polvos a) SHSup-REF, b) SHSup-T380 y c) SHSup-T400 tras su síntesis.

Los tamaños de partícula primarios estimados a partir de las micrografías de MET mostradas en la Figura III.32, son del orden de 5 nm para los polvos de la síntesis SHSup-REF, 9 nm para los de SHSup-T380 y 10 nm para los de SHSup-T400. Este hecho indica que la temperatura de síntesis es un factor que afecta significativamente al tamaño primario de partícula como era de esperar, de forma que, al aumentar la temperatura aumenta el tamaño. Sin embargo, como se puede observar tanto en las micrografías de MET (Figura III.32.a, Figura III.32.b y Figura III.32.c) como en las de MEB (Figura III.32.d, Figura III.32.e, Figura III.32.f), las partículas sintetizadas poseen en los tres casos una morfología esférica. Por lo tanto, se puede afirmar que la temperatura no influye en la morfología de las partículas obtenidas. En las micrografías de MEB de los polvos sintetizados y secados durante 2h a 60 °C en aire (Figura III.32.d, Figura III.32.e, Figura III.32.f) se puede observar que en los tres casos las partículas están aglomeradas. Además, el tamaño de aglomerado es función de la temperatura, ya que cuando aumenta la temperatura de reacción aumenta el tamaño del aglomerado de 140 a 940 nm aproximadamente.



**Figura III.32.** Micrografías obtenidas por MET y MEB de los polvos SHSup-REF (a,d), SHSup-T380 (b,e) y SHSup-T400 (c,f) tras su síntesis.

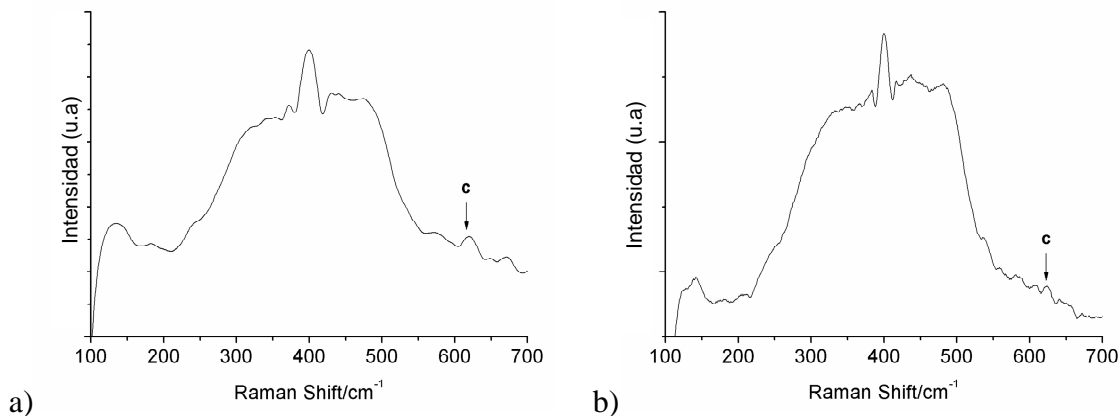
Por lo tanto, se puede concluir, que la síntesis en condiciones supercríticas de nanopartículas de YSZ se puede abordar utilizando como temperatura de síntesis 350°C, ya que si se aumenta esta temperatura aumentan tanto el tamaño primario de partícula como el tamaño de aglomerado y se reduce la cantidad de  $Y_2O_3$  incorporada en la red de  $ZrO_2$  cúbica, obteniéndose circonita tetragonal y monoclinica<sup>[239]</sup>.

#### - *Influencia de la presión (P)*

Una vez estudiada la influencia de la temperatura se procedió al análisis de la influencia de la presión. Para ello, se llevaron a cabo tres síntesis utilizando presiones de reacción de 25, 30 y 35 MPa manteniendo constantes la temperatura a 350 °C, la concentración de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  /  $Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  a 0.0022M y el tiempo de reacción a 60s.

La Figura III.33 muestra los espectros Raman de los polvos sintetizados a 25 y 35 MPa (a y b, respectivamente). El espectro del polvo sintetizado a 30MPa se mostró en la Figura III.31.a. Los tres espectros son muy similares. En los tres casos se

confirma la presencia de fase cúbica a través de la banda a  $\approx 607\text{cm}^{-1}$ , [224] y fase monoclinica que se forma como consecuencia de la diferente velocidad de hidroxilación de los cationes debido a sus diferencias de tamaño iónico [143, 215]. Sin embargo, en ningún caso se detectan picos característicos de la fase tetragonal. Por lo tanto, se puede afirmar que la presión no es un factor que influya significativamente en la fase obtenida.



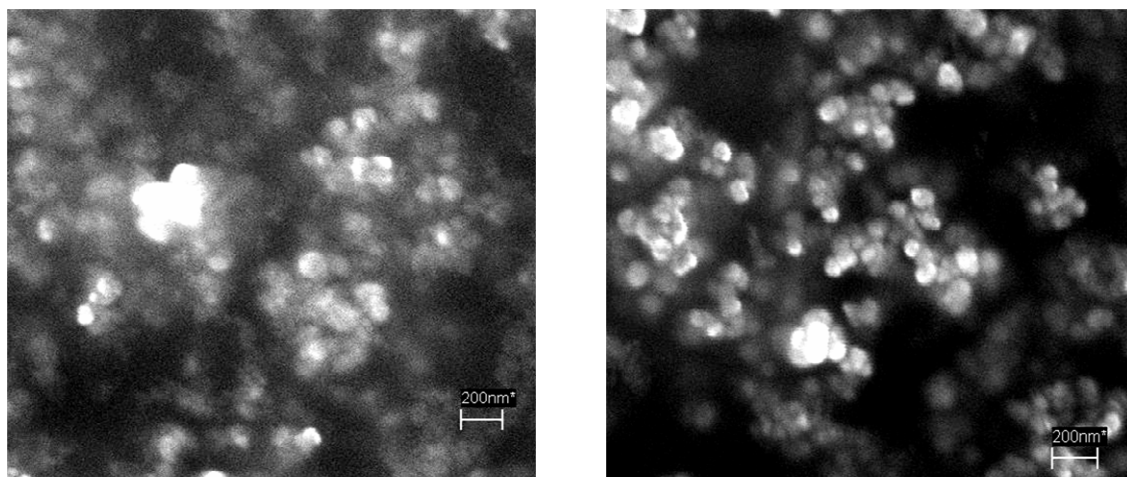
**Figura III.33. Espectro Raman de los polvos a) SHSup-P25 y b) SHSup-P35 inmediatamente después de su síntesis.**

El estudio de la influencia de la presión tanto en la morfología de los polvos como en el grado de aglomeración se abordó mediante MEB. En la Figura III.34 se recogen las micrografías correspondientes a los polvos de síntesis SHSup-P25 y SHSup-P35. La imagen de los polvos de síntesis obtenidos bajo las mismas condiciones de T, tr y  $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]_0$  pero con una presión de 30MPa, SHSup-P30, se mostró en la Figura III.31.d. En los tres casos se observa que las partículas sintetizadas presentan una morfología esférica, sin embargo no se puede establecer una relación directa entre el aumento de presión y la aglomeración.

a)

b)





**Figura III.34. Micrografías obtenidas por MEB de los polvos a) SHSup-P25 y b) SHSup-P35 inmediatamente después de su síntesis.**

Los aglomerados más pequeños se obtienen para una presión de 25MPa. Sin embargo, en estas condiciones no se obtiene una reacción cuantitativa, puesto que el rendimiento calculado es  $\approx 97\%$ . Por esta razón se escoge como presión óptima 30MPa ya que es la mínima presión necesaria.

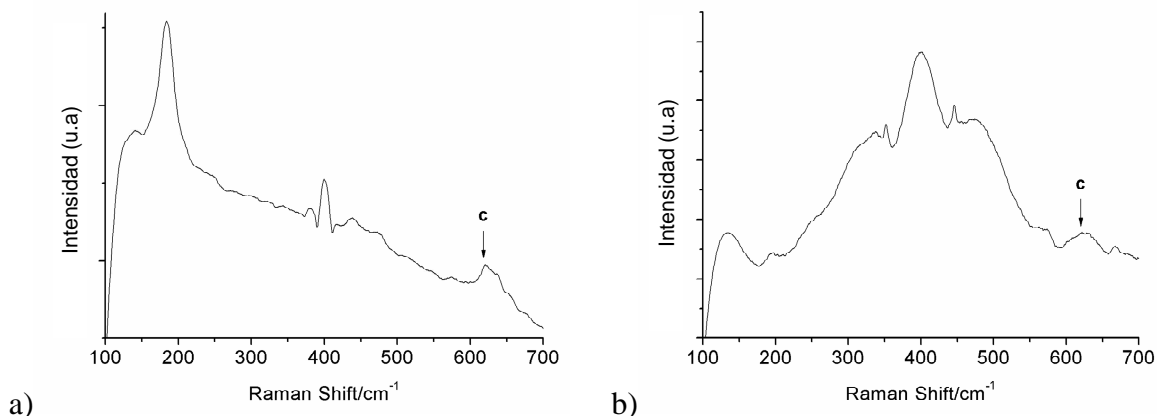
- *Influencia del tiempo de reacción ( $t_r$ )*

Una vez estudiada la influencia de la temperatura y la presión se continuó con el estudio de la influencia del tiempo de reacción. Para ello se llevaron a cabo tres síntesis utilizando tiempos de reacción de 30, 60 y 90s. En cada una de ellas se mantuvieron constantes la temperatura a  $350^\circ\text{C}$ , la presión a 30MPa y la concentración de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  a 0.0022M.

En el caso de las síntesis SHSup-tr60 y SHSup-tr90 los polvos sintetizados se recogieron directamente del filtro. Solamente en la síntesis realizada utilizando 30s de tiempo de estancia en el reactor (SHSup-tr30) los polvos sintetizados se recogieron inmediatamente después de salir del reactor y antes de llegar al filtro. Este hecho se puede interpretar como que el tiempo de estancia en el reactor fue insuficiente para que las partículas llegaran a nuclear y abandonaron el reactor en forma de sol. Por lo tanto, en el momento en el que la temperatura descendió el sol gelificó y el gel formado permaneció en la zona de enfriamiento hasta el final del proceso.

Una vez más, la determinación de las fases se llevó a cabo mediante espectroscopía Raman. En la Figura III.35 se muestran los espectros realizados para los polvos sintetizados a tiempos de reacción de 30 y 90s. El espectro del polvo sintetizado

a 60s se muestra en la Figura III.31.a. En los tres casos sólo se detectan las fases cúbica y monoclinica, luego podemos decir que el tiempo de reacción no influye de forma significativa en la obtención de la fase cúbica de  $\text{ZrO}_2$  (YSZ), pero sí determina la nucleación y crecimiento de las partículas.

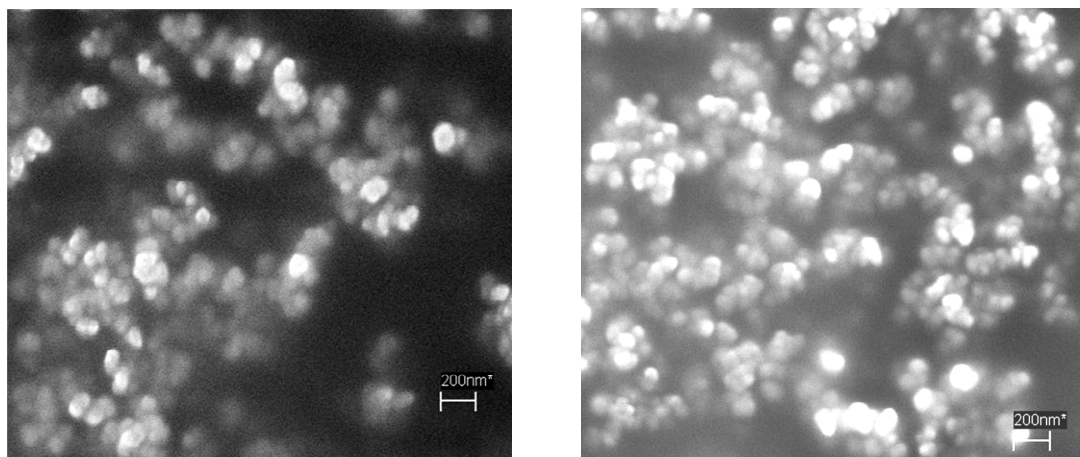


**Figura III.35. Espectros Raman de los polvos a) SHSup-tr30 y b)SHSup-tr90 tras su síntesis.**

El estudio de la influencia del tiempo de reacción en la morfología de los polvos y en el grado de aglomeración se llevó a cabo mediante las imágenes obtenidas por MEB. En la Figura III.36 se recogen las micrografías correspondientes a las síntesis realizadas con tiempos de reacción de 30 y 90s. La micrografía de la síntesis realizada con un tiempo de reacción de 60s se mostró en la Figura III.32.d. En los tres casos se observa que las partículas sintetizadas presentan una morfología esférica, sin embargo, en este caso, tampoco se puede establecer una correlación entre el aumento de presión y la aglomeración de las partículas.

a)

b)



**Figura III.36.** Micrografías obtenidas por MEB de los polvos a) SHSup-tr30 y b) SHSup-tr90 tras su síntesis.

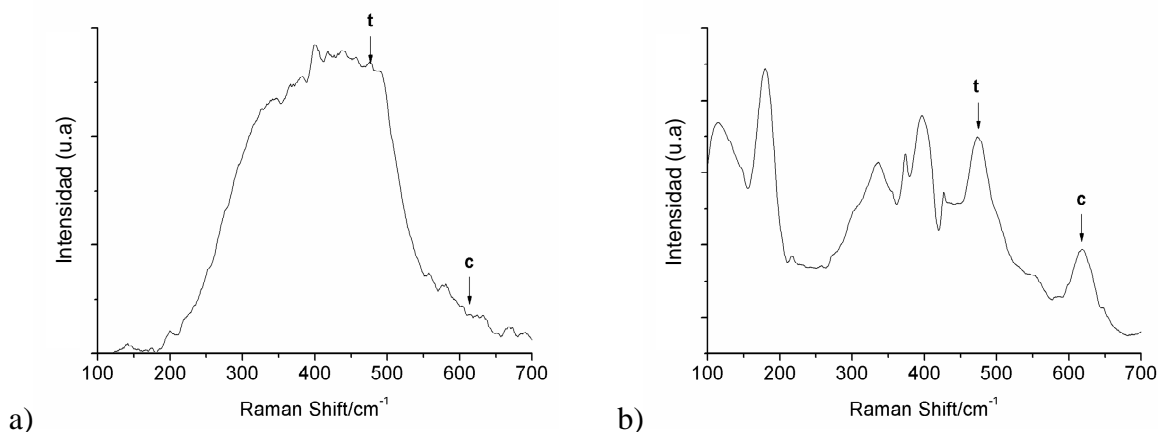
Por lo tanto, se puede concluir que el tiempo de reacción mínimo necesario para que tenga lugar la nucleación de las partículas bajo las condiciones de síntesis establecidas en este estudio, es de 60s. Por debajo de este tiempo de permanencia se obtiene un sol que gelifica en la zona de enfriamiento. Por esta razón se eligen 60s como el tiempo optimo de reacción.

- *Influencia de la concentración ( $[ZrO^{2+}]_0$ )*

Por último se llevó a cabo el estudio de la influencia de la concentración de la disolución de partida. Aunque la disolución de partida está formada por una mezcla de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$  y  $Y(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  en una proporción molar (92:16), con objeto de simplificar la nomenclatura solo nos referiremos a la concentración inicial de  $ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ . Para abordar este estudio se prepararon tres disoluciones de precursores en las que la concentración del catión  $ZrO^{2+}$  fue de  $2.2 \cdot 10^{-3}$  M,  $1.21 \cdot 10^{-2}$  M y  $2.2 \cdot 10^{-2}$  M manteniéndose constantes el resto de los parámetros de reacción elegidos (temperatura (350°C), presión (30MPa) y tiempo de reacción (60s).

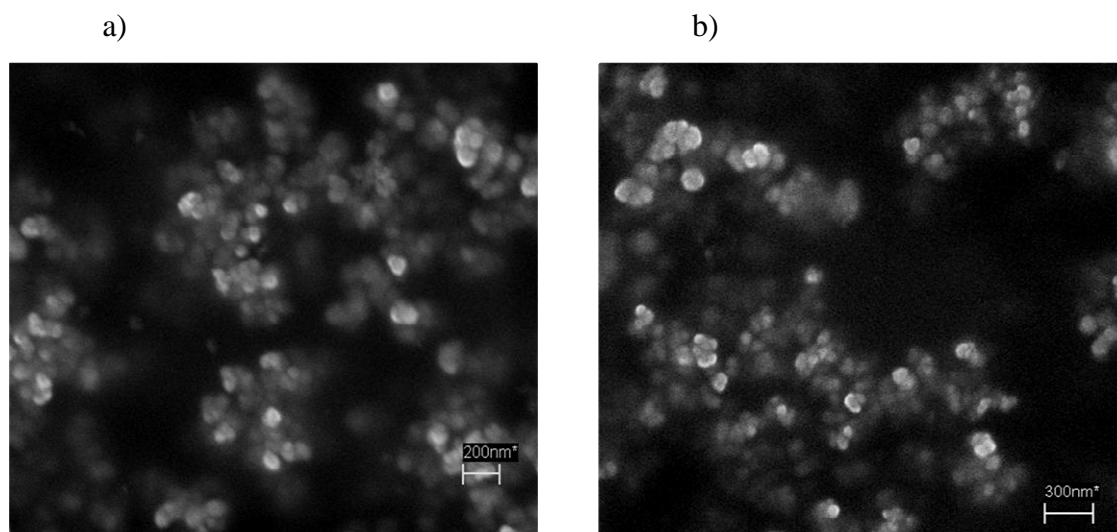
La Figura III.37 muestra los espectros Raman de los polvos sintetizados a concentraciones de  $ZrO^{2+}$  de  $1.21 \cdot 10^{-2}$  M y  $2.2 \cdot 10^{-2}$  M. El espectro del polvo sintetizado a partir de la disolución de concentración  $2.2 \cdot 10^{-3}$  M de  $ZrO^{2+}$  se muestra en la Figura III.31.a. En los tres casos se confirma la presencia de fase cúbica por la existencia del pico a  $\sim 607 \text{ cm}^{-1}$ , [224] y fase monoclinica que como se ha indicado anteriormente, se forma como consecuencia de la diferente velocidad de hidroxilación de los cationes. Sin

embargo, en las síntesis realizadas con una concentración superior a  $2.2 \cdot 10^{-3}$  M se detecta el pico característico de la fase tetragonal a  $475 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura III.37. Espectros Raman de los polvos a)SHSup-C1. $2.1 \cdot 10^{-2}$  y b)SHSup-C2. $2.2 \cdot 10^{-2}$  tras su síntesis.**

En la Figura III.38 se recogen las micrografías de MEB de las síntesis realizadas utilizando diferente concentración de precursores. Los polvos obtenidos en la síntesis realizada con una concentración de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  de  $2.2 \cdot 10^{-3}$  se encuentra en la Figura III.32.d. Nuevamente se observa una morfología esférica y un alto grado de aglomeración. Sin embargo, en este caso tampoco se puede establecer una relación directa entre la concentración de precursores y el grado de aglomeración de las partículas sintetizadas.



**Figura III.38. Micrografías de MEB de los polvos, a) SHSup-C1. $2.1 \cdot 10^{-2}$  y b) SHSup-C2. $2.2 \cdot 10^{-2}$  tras su síntesis.**

A la vista de los resultados obtenidos, se utilizará como concentración óptima  $2.2 \cdot 10^{-3}$  M de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , puesto que para concentraciones superiores se obtienen como fases secundarias no sólo monoclinica, que es una fase intrínseca al método de síntesis sino también tetragonal.

La Tabla III.13 resume las principales características de las síntesis llevadas a cabo tales como los pHs alcanzados al final de la síntesis tanto en las partículas filtradas (pH<sub>filtro</sub>) como en las aguas residuales (pH<sub>r</sub>). En la Tabla III.13 se muestran también los rendimientos ( $\eta$ ) calculados para cada síntesis a través de la cantidad de  $\text{ZrO}^{2+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  disueltos en las aguas residuales, las fases presentes determinadas por espectroscopía Raman y el porcentaje en moles de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (x) que actúa como dopante en el sistema  $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ .

**Tabla III.13. Resumen de los pHs alcanzados al final de la síntesis (pH<sub>filtro</sub>, pH<sub>r</sub>), el rendimiento de la reacción ( $\eta$ ) así como las fases determinadas por Raman y el porcentaje molar de dopante  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (x) calculado a partir de la concentración de Y disuelto.**

Síntesis	pH <sub>filtro</sub>	pH <sub>r</sub>	$\eta$ (%)	Fase (Raman)	$(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ x(% en moles)
SHSup-REF	4.8±0.1	2.7±0.1	100	c, m	7.0±0.1
Dependencia con T <sup>(a)</sup>					
SHSup-T380	4.8±0.1	2.3±0.1	100	c, m	7.3±0.1
SHSup-T400	6.9±0.1	2.2±0.1	100	c, t, m	3.6±0.1
Dependencia con P <sup>(b)</sup>					
SHSup-P25	5.4±0.1	2.3±0.1	96.7	c, m	6.1±0.1
SHSup-P35	6.6±0.1	2.4±0.1	100	c, m	6.7±0.1
Dependencia con tr (c)					
SHSup-tr30	-	5.3±0.1	100	c, m	7.8±0.1
SHSup-tr90	7.3±0.1	2.6±0.1	100	c, m	7.3±0.1
Dependencia con $[\text{ZrO}^{2+}]_0$ <sup>(d)</sup>					
SHSup-C1.21	3.1±0.1	1.7±0.1	100	c, t, m	4.3±0.1
SHSup-C2.2	3.4±0.1	1.5±0.1	95.4	c, t, m	5.6±0.1

(a) P = 30MPa, tr = 1.0min,  $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2] = 2.2 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $[\text{YNO}_3]_3 = 3.7 \cdot 10^{-4}$  mol/L

(b) T = 350 °C, tr = 1.0min,  $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2] = 2.2 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $[\text{YNO}_3]_3 = 3.7 \cdot 10^{-4}$  mol/L

(c) T = 350 °C, P = 30MPa,  $[\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2] = 2.2 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $[\text{YNO}_3]_3 = 3.7 \cdot 10^{-4}$  mol/L

(d) T = 350 °C, P = 30MPa, tr = 1.0min

De acuerdo a los resultados obtenidos los parámetros estudiados no influyen de forma significativa en la morfología de las partículas, ya que, en todos los casos son esféricas.

En cuanto a lo que se refiere al grado de aglomeración, se puede decir, que en todos los casos se obtienen partículas aglomeradas pero en general es difícil establecer una relación entre el aumento del parámetro evaluado y el tamaño del aglomerado mediante MEB. Solamente se encuentra una relación cuando se trata de la temperatura, ya que, se ha comprobado que al aumentar esta aumenta el tamaño del aglomerado.

Por último, en todos los casos se observa que al aumentar el valor de la variable estudiada, disminuye el  $\text{pH}_r$ . La disminución del valor del  $\text{pH}_r$  se traduce en una mayor concentración de  $\text{HNO}_3$  al final del proceso que por las condiciones de reacción impuestas por el reactor de flujo, no puede ser neutralizado. Como consecuencia se genera una mayor concentración de  $\text{Y}^{3+}$  en las aguas residuales, como se muestra en la Tabla III.13 La presencia de las fases obtenidas es coherente con los valores de pH obtenidos, ya que, al aumentar la acidez aumenta la probabilidad de producirse la reacción de intercambio iónico entre los cationes  $\text{Y}^{3+}$  de la red y los  $\text{H}^+$  del medio y por lo tanto, aumenta la probabilidad de obtener  $\text{ZrO}_2$  tetragonal como fase secundaria <sup>[160]</sup>.

En conclusión, los parámetros seleccionados para sintetizar partículas nanométricas y estables de YSZ en condiciones supercríticas y utilizando un reactor de flujo son: una temperatura de 350 °C, una presión de 30 MPa, un tiempo de permanencia en el reactor de al menos 60s y una concentración de  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  en la disolución de partida de  $2.2 \cdot 10^{-3}$  M.

Si ahora comparamos los resultados obtenidos en la síntesis hidrotermal de YSZ en condiciones subcríticas en un reactor estanco y las condiciones supercríticas en un reactor de flujo, podemos decir que en cuanto al tipo de reactor utilizado, el reactor de flujo permite un mejor control de las condiciones de experimentación que el reactor estanco. En condiciones subcríticas la fase obtenida depende de la cantidad de urea inicial y del  $\text{pH}_f$  alcanzado al final de la reacción, sin embargo, en condiciones supercríticas la fase obtenida depende de la temperatura. Por un lado, la temperatura de reacción tiene que ser lo suficientemente baja como para que ambos cationes,  $\text{ZrO}^{2+}$  e  $\text{Y}^{3+}$ , se hidroxilen cuantitativamente a pesar de sus diferentes cinéticas, por otro, la temperatura de reacción tiene que ser lo suficiente mente alta para obtener un  $\text{pH}_f > 5$  que impida la desestabilización de la red de YSZ. En cuanto al tamaño y a la morfología

de las partículas, en ambos casos se obtienen partículas esféricas con tamaños inferiores a 10nm. Por último, aunque la síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas da lugar a partículas nanométricas con tiempos de reacción muy cortos, del orden de segundos, este proceso requiere unas condiciones de operación más agresivas ya que el punto supercrítico del agua está en torno a 374 °C y 22 MPa. Trabajar en estas condiciones requiere utilizar un reactor de acero inoxidable con características especiales que soporten altas presiones y temperaturas. El agua en condiciones supercríticas es un potente oxidante, por tanto, exige prestar una especial atención a todo lo que esté en contacto con ella (producto final, reactor).

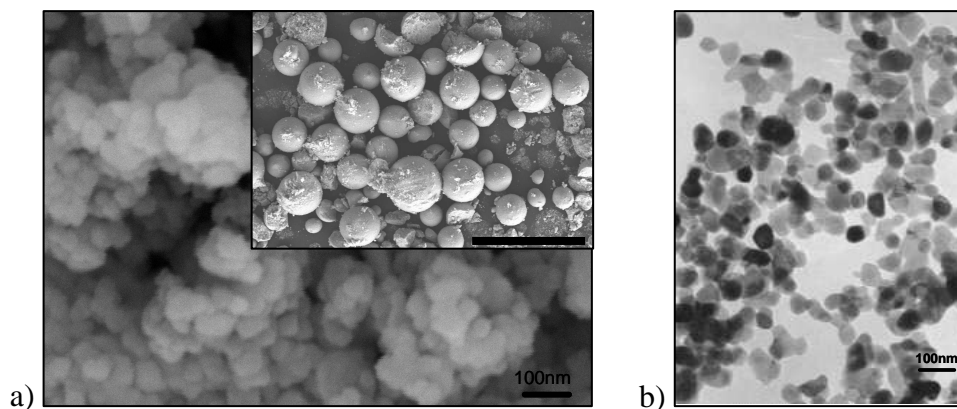
## **III.2 Comportamiento superficial de las partículas de síntesis en agua**

### **III.2.1 Partículas comerciales de circonita estabilizada con itria**

Como material de referencia se ha seleccionado una  $\text{ZrO}_2$  comercial de estructura cúbica, de composición nominal 92/8 % mol de  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  y tamaño nanométrico (ver epígrafe II.1.2).

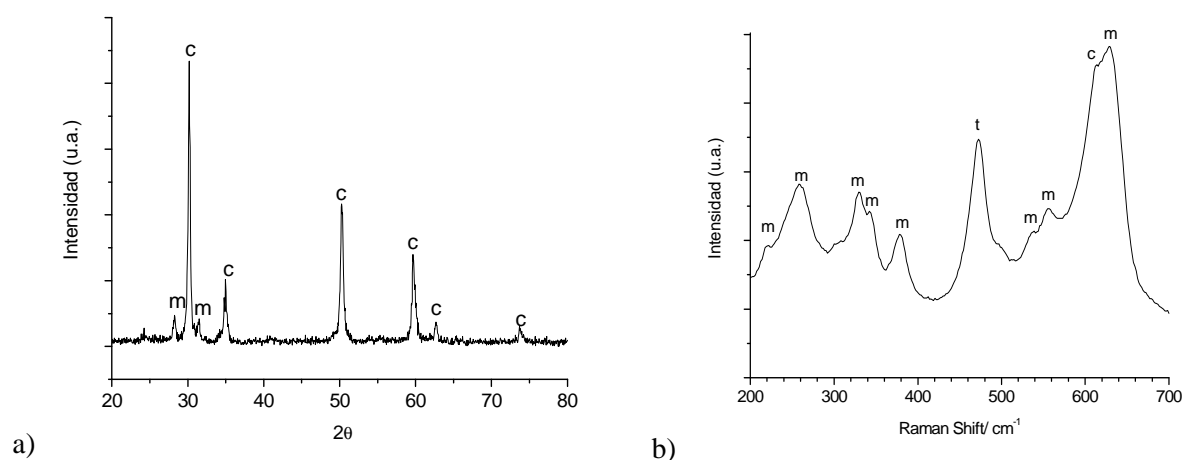
La caracterización de la YSZ nanométrica comercial ( $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$ , Nanoamorphous, USA) se ha utilizado como referencia para ajustar las condiciones de estudio de los productos de síntesis: soles y las suspensiones de nanopartículas de YSZ.

La Figura III.39 muestra imágenes MEB y MET del polvo  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$ . Más concretamente, la Figura III.39.a muestra la micrografía del polvo atomizado y el detalle de un pellet, en el que puede observarse el carácter nanométrico de las partículas de la  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$ . Estas imágenes de MEB corroboran las imágenes de MET (Figura III.39.b) y la información ofrecida por el distribuidor: las partículas  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$  son partículas nanométricas de morfología esférica, con un tamaño primario inferior a 50 nm.



**Figura III.39. Imágenes de los polvos comerciales obtenidas por a) microscopía electrónica de barrido (MEB) y b) microscopía de transmisión (MET).**

La determinación de las fases cristalógicas del polvo comercial ha sido realizada mediante difracción de rayos X (Figura III.40.a) y espectroscopía Raman (Figura III.40.b). En el difractograma de rayos X se detectan los picos de difracción característicos de la zircona cúbica y monoclínica (asignados según las fichas ASTM 37-1484 y 82-1246, respectivamente). El pico ancho en torno a  $2\theta = 73,5^\circ$  puede asignarse al triplete tetragonal-cúbica-tetragonal. Sin embargo, la asignación es confusa debido a la baja resolución del difractograma a altos ángulos. Por ello, la presencia de fase tetragonal se verificó mediante espectroscopía Raman (Figura III.40.b). Las bandas que confirman la presencia de dicha fase son:  $260, 330$  y  $475\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>[226]</sup>. En el espectro Raman, se pueden observar también los picos característicos correspondientes a las fases monoclínica y cúbica ( $607\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[226]</sup>.



**Figura III.40. a) Difractograma de Rayos X y b) espectro Raman de los polvos comerciales de YSZ nanoamor.**



La caracterización térmica se ha realizado a partir de los resultados obtenidos en un Análisis Térmico Diferencial y Termogravimétrico (ATD-Tg), en el que el polvo ha sido sometido a un tratamiento térmico de 1000 °C durante 1h, con rampas de subida y bajada de 5 °C/min. En la Figura III.41 se muestra la evolución térmica en aire de los polvos comerciales. Los resultados de la termogravimetría indican una pérdida de peso total del 1.5%. La primera pérdida de peso de aproximadamente 0.4%, se observa a 150°C, y está asociada a un pico endotérmico centrado a esta temperatura. Esta pérdida puede corresponder, entre otros fenómenos, a la desorción física y química del agua adsorbida en la superficie de las partículas <sup>[216]</sup>. El intervalo de temperaturas donde tiene lugar la mayor pérdida de peso (~ 0.8% del peso total) se produce entre 250 y 450°C y está asociado a dos picos exotérmicos centrados en 318°C y 414°C. Esta pérdida de peso podría deberse a la descomposición de los compuestos orgánicos utilizados industrialmente para la atomización de polvos (micrografía de la Figura III.39.a). Por último, el pico ancho exotérmico, que aparece entre 420°C y 1400°C, puede estar relacionado con diferentes procesos: por un lado la oxidación de los compuestos orgánicos que justificaría la pérdida de peso de aproximadamente 0.3%, y por otro lado a transformaciones de fase de la ZrO<sub>2</sub>; ya que los espectros de DRX y Raman han puesto de manifiesto la presencia fases secundarias de ZrO<sub>2</sub> monoclinica y tetragonal en el polvo comercial. <sup>[217]</sup>

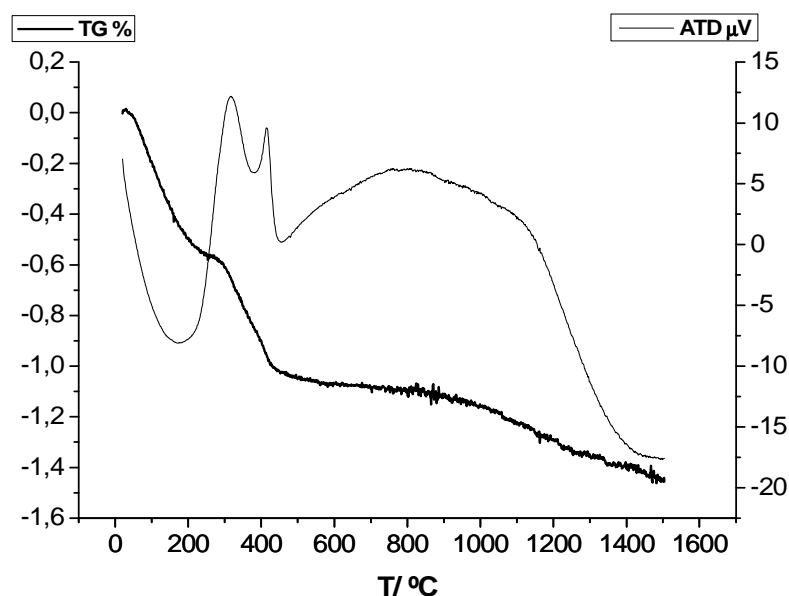
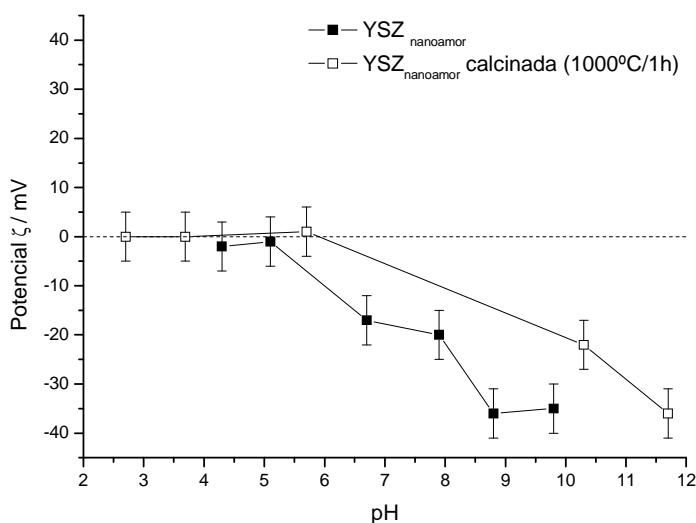


Figura III.41. ATD-TG del polvo comercial.

La caracterización del comportamiento superficial y el grado de dispersión de las partículas comerciales se ha realizado combinando las medidas de potencial zeta y de tamaño medio de partícula en suspensiones acuosas.

Se ha medido el potencial zeta de suspensiones preparadas en una disolución de  $\text{KCl } 10^{-2} \text{ M}$ , con una concentración de sólidos de  $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , utilizando  $\text{HCl/KOH}$  para ajustar el pH del medio. Para dispersar el polvo de  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$  se ha aplicado ultrasonido durante 1.5 min a todas las suspensiones tras ajustar el pH. Inmediatamente después de la aplicación del ultrasonido se realizaron las medidas de potencial zeta. El protocolo de preparación de las suspensiones se detalla en el pie de figura. Se han considerado para este estudio suspensiones de  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$ , y suspensiones de este mismo polvo tratado a  $1000^\circ\text{C}$  durante 1h con velocidad de subida y bajada de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . En la Figura III.42 se muestra la evolución con el pH del potencial zeta de las suspensiones consideradas.



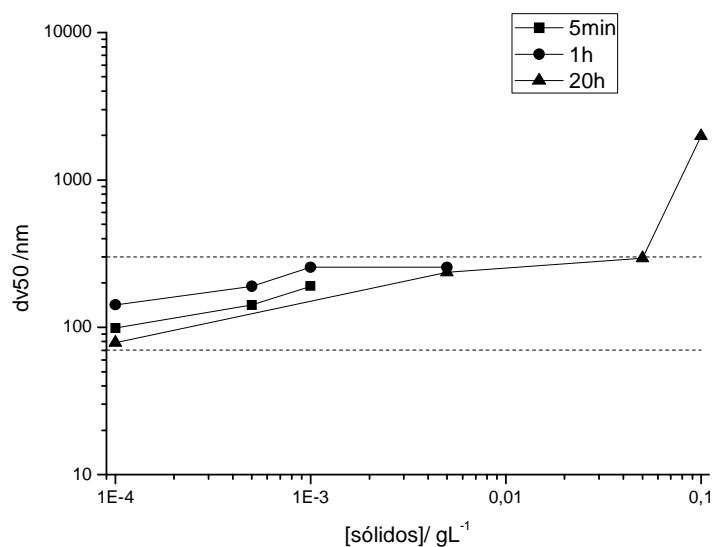
**Figura III.42.** Evolución del potencial zeta de las suspensiones del polvo  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$  y del polvo de  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$  tratado a  $1000^\circ\text{C}$ . *Protocolo de preparación de las suspensiones: 1) Suspensión de  $0.1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  de polvo en  $\text{KCl } 10^{-2} \text{ M}$ , 2) Ajuste del pH de la suspensión ( $\text{HCl/KOH}$ ), 3) Aplicación de ultrasonido durante 1.5 min, y 4) Determinación del pH y del Potencial Zeta.*

En la gráfica se observa que el polvo de  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$  presenta una superficie mayoritariamente negativa para todo el rango de pH estudiado. En concreto, el polvo sin calcinar no presenta punto isoeléctrico (PIE), mientras que el polvo calcinado tiene el PIE a pH 6. Este valor de PIE se encuentra dentro del rango de valores reportados en la

bibliografía para la  $\text{ZrO}_2$ <sup>[218] [240]</sup>. Sin embargo, puede decirse que ambos polvos tienen un comportamiento electrocinético nulo a  $\text{pH} > 5.5$  debido a su escasa carga superficial a  $\text{pH}$  ácido.

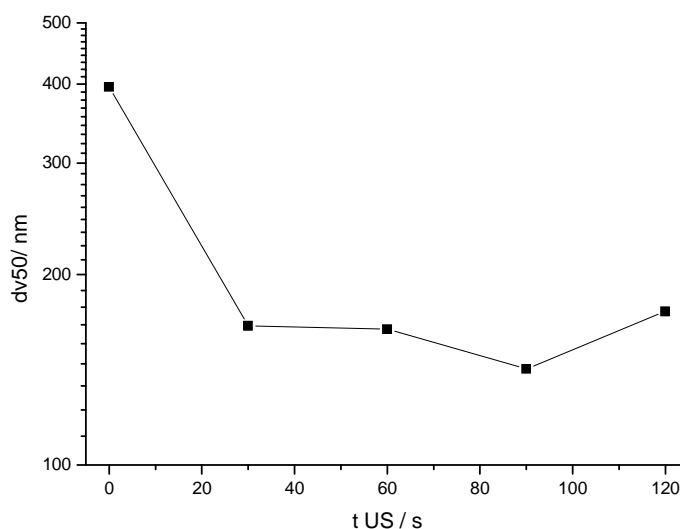
La diferencia entre el PIE de la  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$  calcinada y el de la  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$  sin calcinar verifica la presencia de un aditivo orgánico, activo superficialmente como polielectrolito aniónico, en la composición del polvo comercial. La presencia de dicho aditivo orgánico es evidente si atendemos a la morfología del polvo que se muestra en las micrografías de la Figura III.39.a a baja magnificación, pues se trata de polvo atomizado, y a la pérdida de peso de 0.8% registrada en el ATD-Tg a temperaturas entre 250 y 450 °C. Sin embargo, el hecho de que la carga superficial sea prácticamente nula en ambos polvos a  $\text{pH} > 5.5$ , puede deberse a que la superficie de las partículas esté fuertemente carbonatada. En efecto, el estado superficial de un óxido depende de su proceso de obtención, que en este caso no se especifica entre las características suministradas por el proveedor.

Para la determinación del tamaño medio de partícula y el grado de dispersión de una suspensión de  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$ , se han realizado diversos ensayos encaminados a establecer unas pautas para la preparación de suspensiones susceptibles de ser medidas por Dispersión Dinámica de Luz (DDL). En primer lugar se han preparado suspensiones con contenidos en sólidos de  $10^{-3}$  a  $1 \text{ gL}^{-1}$  para establecer un rango de concentraciones donde la medida del tamaño de partícula sea estable, considerando que las partículas estudiadas tienen un tamaño primario cercano a los 50 nm (Figura III.39)<sup>[241]</sup>. Para ello se han preparado suspensiones en agua a  $\text{pH}$  10 con diferentes contenidos en sólidos, a las que se aplicó ultrasonido durante 1.5 min. Estas suspensiones se han medido tras un tiempo de homogeneización en el agitador orbital de 5 min, 5 h y 20 h. La Figura III.43 muestra el tamaño medio de partícula de las medidas realizadas. En el gráfico se observa como en el rango de concentraciones que abarca desde  $10^{-3}$  a  $10^{-1} \text{ gL}^{-1}$  las medidas de tamaño se mantienen estables. En este rango de concentraciones los parámetros de control de las medidas de distribución de tamaño, como la polidispersidad, la curva de correlación, la posición de medida y el atenuador, se ajustan a sus valores óptimos.



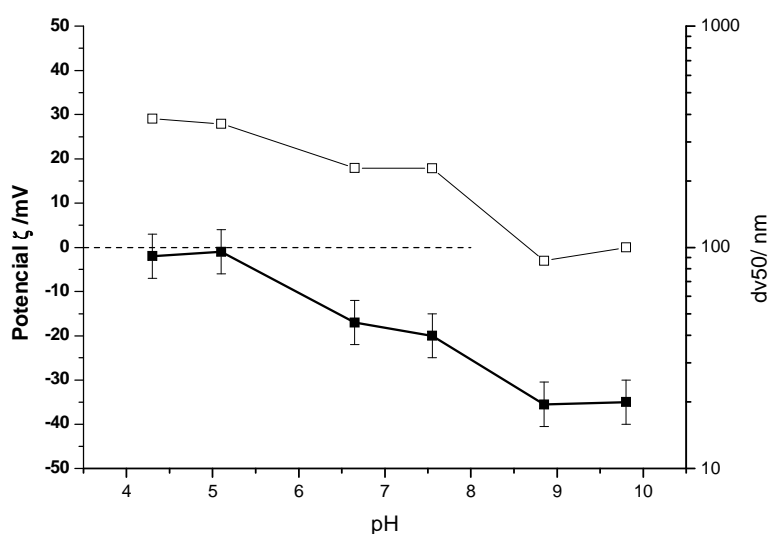
**Figura III.43. Variación del tamaño medio de partícula con el contenido en sólidos de la suspensión para diferentes tiempos de estabilización: 5min, 1h y 20h.**

Así se prepararon suspensiones con una concentración de  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$  de  $0.1\text{gL}^{-1}$  para determinar un tiempo de aplicación de ultrasonido que permita optimizar la dispersión. La gráfica de la Figura III.44 muestra la evolución del tamaño medio de partícula en función del tiempo de ultrasonido aplicado. Se puede observar como la aplicación de ultrasonido reduce el tamaño de aglomerado ( $\text{dv50} < 200\text{ nm}$ ) alcanzándose un factor de aglomeración 3. En ningún momento se alcanzó en suspensión el rango nanométrico.



**Figura III.44. Variación del tamaño de partícula frente al tiempo de ultrasonido aplicado**

En las condiciones óptimas determinadas a partir de las dos gráficas anteriores ( $0.1 \text{ gL}^{-1}$  y 90 s) se determinó el tamaño medio de partícula en función del pH. La Figura III.45 muestra el valor del tamaño medio en función del pH determinado inmediatamente después de la aplicación de ultrasonido. El protocolo de preparación de las suspensiones se detalla en el pie de figura. En la gráfica se observa como el tamaño de partícula disminuye a pH básicos. Concretamente se midió un tamaño de partícula inferior a los 100 nm a  $\text{pH} > 9$ .



**Figura III.45. Variación del Potencial Zeta y del tamaño medio de partícula en función del pH.**  
*Protocolo de preparación de las suspensiones: 1) Suspensión de  $0.1 \text{ gL}^{-1}$  de polvo en agua, 2) Ajuste del pH de la suspensión (HCl/KOH), 3) Aplicación de ultrasonido durante 1.5 min, y 4) Determinación del Potencial Zeta y el tamaño medio de partícula.*

Los resultados de la caracterización del polvo comercial, que incluye, la densidad ( $\rho$ ), la superficie específica ( $S_e$ ), la determinación de las fases cristalográficas, así como, la medida de tamaño medio de partícula (dv50) correspondiente a la máxima dispersión, las estimaciones del tamaño primario de partícula ( $d_{\text{BET}}$ ) y el factor de aglomeración ( $F_{\text{ag}}$ ), se muestran en la

Tabla III.14. La superficie específica de los polvos se encuentra en el rango de los  $18 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ . Teniendo en cuenta las medidas de densidad de los polvos y asumiendo una morfología de las partículas esférica,<sup>[242]</sup> como prueba las imágenes de MEB de los

polvos en la Figura III.39.a, se obtiene un  $d_{\text{BET}}$  de 59 nm. La estimación del tamaño de partícula primaria, es consistente con los tamaños observados por microscopía de transmisión (Figura III.39.b). Por otra parte, considerando el  $dv_{50}$  medido a pH 10 (Figura III.45) el factor de aglomeración calculado ( $F_{\text{ag}}$ ) es  $< 2$ , lo que indica que las partículas de  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$  a  $\text{pH} > 9$  están sólo ligeramente aglomeradas.

**Tabla III.14. Características cristalográficas y morfológicas de los polvos comerciales**

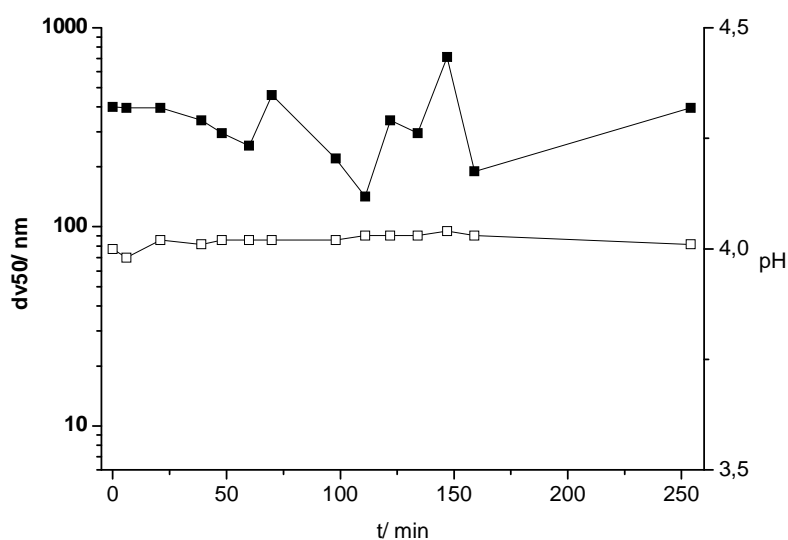
<b>Fases</b> <b>Cristalográficas</b>	<b><math>S_e</math></b> <b>(<math>\text{m}^2 \text{g}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\rho</math></b> <b>(<math>\text{g cm}^{-3}</math>)</b>	<b><math>dv_{50}</math></b> <b>(nm)</b>	<b><math>d_{\text{BET}}</math></b> <b>(nm)</b>	<b><math>F_{\text{ag}}</math></b>
m, t, c	$18 \pm 1.0$	$5.69 \pm 0.57$	87	59	2

Finalmente, se han preparado suspensiones de  $0.1 \text{ gL}^{-1}$  a pH 4, 9 y 10, aplicando ultrasonido durante 1.5 min. Tras la aplicación de ultrasonido se ha medido el pH y el tamaño medio de partícula durante más de 3 horas (200 min). Los resultados se muestran en la Figura III.46.a, Figura III.46.b y Figura III.46.c. En las gráficas, las muestras preparadas a pH 4, pH 9 y pH 10, tienen un tamaño medio de partícula, inmediatamente después de aplicar ultrasonido, de 396, 87 y 110 nm, respectivamente. Sin embargo, algunas de las medidas varían considerablemente durante el tiempo de homogeneización.

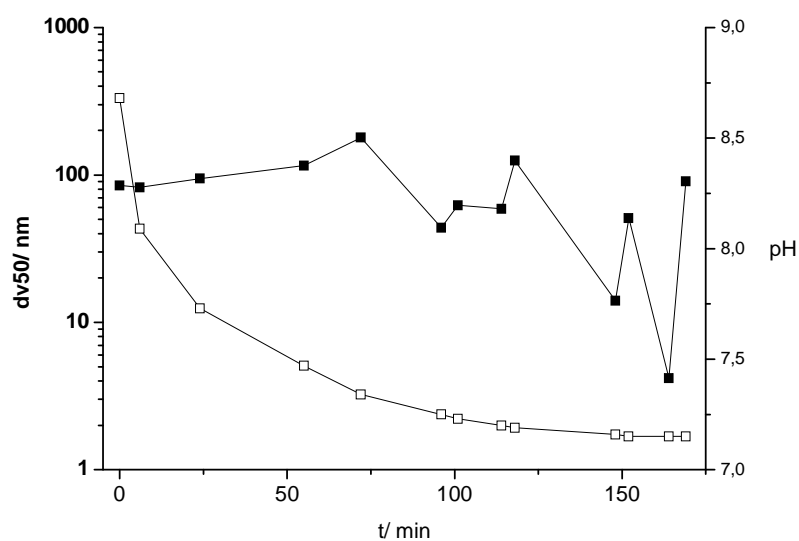
En efecto, en las suspensiones preparadas a pH 4 (Figura III.46.a), mientras el pH se mantiene constante, el tamaño de partícula varía con el tiempo de homogeneización. A este pH el tamaño medio se mantiene alrededor de 400 nm para tiempos de homogeneización menores de 1 h, y partir de este momento, la medida deja de tener una evolución coherente. En una suspensión acuosa a pH 4, con un potencial zeta prácticamente nulo, las partículas de  $\text{YSZ}_{\text{nanoamor}}$  se reaglomeran a los pocos minutos de haber aplicado ultrasonido. La inestabilidad del sistema hace que disminuya el número de partículas en suspensión, lo que hace que la medida sea inestable<sup>[241]</sup>. En las suspensiones preparadas a pH 9, con un potencial zeta  $> 30 \text{ mV}$ , la medida de tamaño medio se vuelve inestable 55 minutos después de aplicar ultrasonido, mientras que en las suspensiones preparadas a pH 10, con un potencial zeta similar a la anterior (Figura III.42) las medidas son estables durante 200 min, es decir la concentración en número de partículas se mantiene dentro del rango de medida a lo largo del ensayo. En ambos casos, el pH disminuye durante el tiempo de homogeneización, fruto de la evolución del sistema hacia su neutralidad electroquímica; si bien el decremento de pH

es de 1.5 en el caso de la suspensión preparada a pH 9, y  $> 3$  en el caso de la suspensión de pH 10.

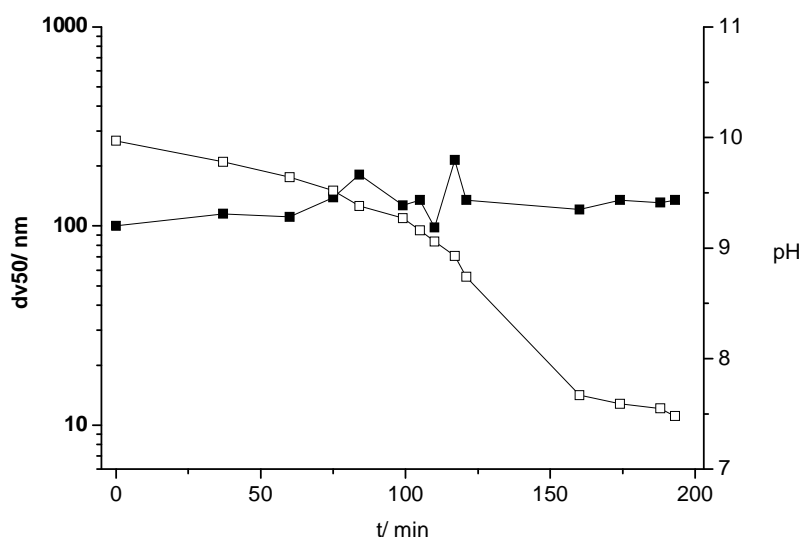
Estos resultados muestran la importancia de considerar un tiempo de homogeneización suficiente como para que el sistema se estabilice. Ambas suspensiones alcanzan un pH cercano a 7, por lo que el potencial zeta de ambas es aproximadamente 20 mV, siendo ligeramente superior a 20 mV el potencial zeta de la suspensión de pH inicial 10, que tras 24 h alcanza un pH 7.5. De esta forma, sólo puede hablarse de una suspensión estable de YSZ<sub>nanoamor</sub> en medio acuoso si la suspensión tiene un potencial zeta en valor absoluto  $> 20$  mV, y si las partículas se mantienen dispersas durante el tiempo de estabilización y reajuste del balance iónico del sistema.



a)



b)



c)

**Figura III.46. Variación del tamaño de partícula y evolución de la superficie a lo largo del tiempo en medio a) pH4, b) pH8 y c) pH10.**

Finalmente, las condiciones óptimas para la medida del tamaño medio de partícula de una suspensión son aquellas que aseguran el equilibrio del sistema. Por ello, a lo largo de esta memoria las medidas de potencial zeta, pH y la distribución de tamaño de partícula que se muestran, se realizaron 20 h después de la aplicación de ultrasonido; salvo en casos excepcionales que se comentaran puntualmente.

En resumen, es una condición necesaria conocer el comportamiento superficial de las partículas en el medio de suspensión y establecer un rango de pH para que el potencial zeta supere un valor límite. Sin embargo, son los valores de tamaño medidos



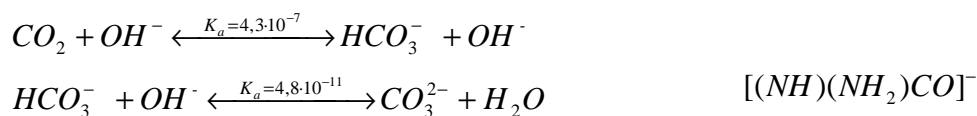
en suspensiones en equilibrio los que definen el grado de dispersión del polvo en un medio líquido. A partir de este valor, en el caso de polvos sintéticos, se puede determinar el grado de aglomeración/agregación de las partículas.

### III.2.2 Partículas de circona estabilizada con itria obtenidas por síntesis hidrotermal en condiciones suaves

El comportamiento de las partículas de circona en el propio medio de síntesis (medio de post-reacción) dependerá tanto de las características superficiales de las partículas, como de la composición de dicho medio. En este sentido, las especies que permanecen en el medio de post-reacción, derivadas de las reacciones en la que participa la urea, en función del pH final alcanzado en la síntesis (pH<sub>f</sub>), se resumen en la Tabla III.15.

**Tabla III.15.** Especies que permanecen en el medio de post-reacción derivadas de la reacción de urea, en función del pH<sub>f</sub> alcanzado en la síntesis.

Hidrólisis	Especie Libre
<b>pH ácido</b>	
$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3$	
	$H_2CO_3$
$CO_2 + H_2O \xleftarrow{K_a=2.5 \cdot 10^{-4}} H_2CO_3$	
	$NH_4^+$
$NH_3 + H^+ \xleftarrow{K_a=5.6 \cdot 10^{-10}} NH_4^+$	
$(k_{\rightarrow} = 4.3 \cdot 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$[(NH_2)_2COH]^+$
$CO(NH_2)_2 + H^+ (H_2O) \rightarrow [(NH_2)_2COH]^+$	
<b>pH básico</b>	
	$NH_3$
$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + NH_3$	
	$HCO_3^-, CO_3^{2-}$



Constantes de acidez ( $K_a$ ) de las especies en disolución acuosa a 25°C<sup>[243]</sup>

Por otra parte, en función de la sal utilizada como precursor metálico en cada síntesis (Tabla III.16), se tendrá en cuenta la especie libre aniónica en cada caso y su potencial como ligando (Tabla III.16).

**Tabla III.16. Especies libres que permanecen disueltas en el medio de post-reacción en función de la naturaleza de la sal metálica precursora utilizada en la reacción de síntesis.**

Sal precursora	Reacción	Especie libre
Cloruro	ec. III-12	$Cl^-$
Nitrato	ec. III-16	$NO_3^-$

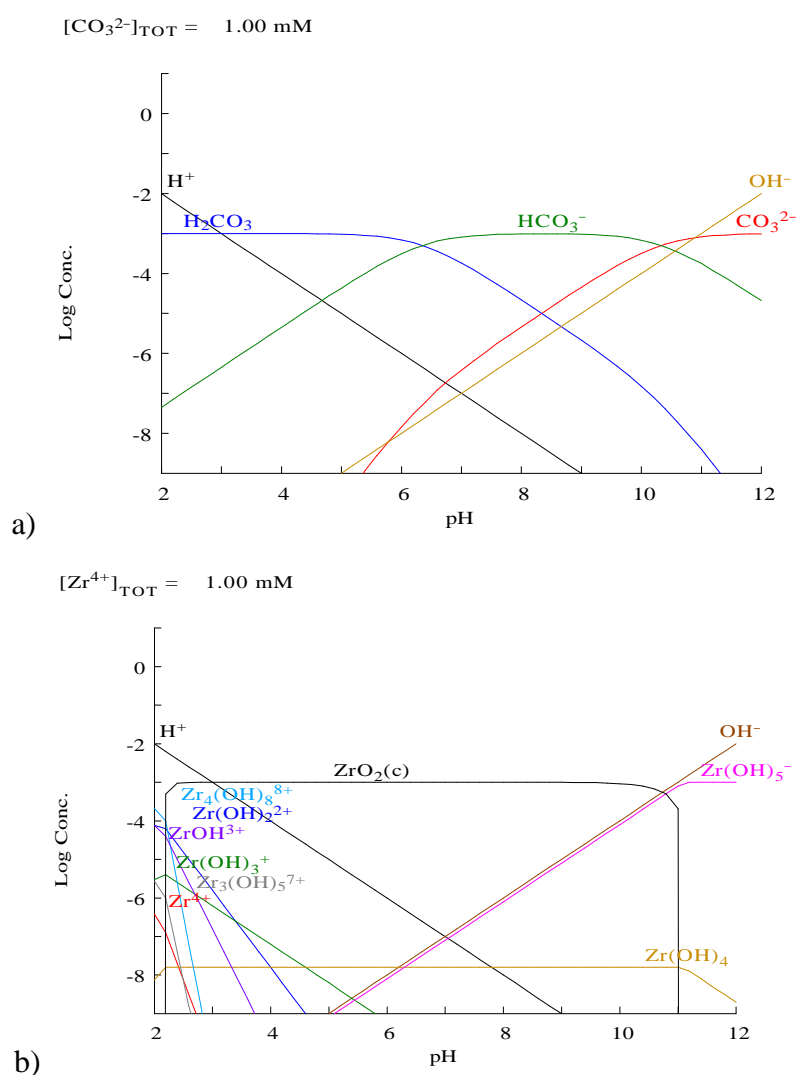
Como información adicional, relacionada con las especies iónicas presentes en el medio de post-reacción, en la Tabla III.17 se muestran los nombres y las fórmulas de las especies que pueden permanecer disueltas en dicho medio y que son susceptibles de actuar como ligandos. En la tabla también se indica si actúan como ligandos monodentados (M) o bidentados (B), el tamaño de cada uno de ellos y entre paréntesis el átomo por el que se coordinan.

**Tabla III.17. Características de las especies presentes en el medio de post-reacción susceptibles de actuar como ligandos**

Ligando	Fórmula	Clasificación	Radio ión (Å)
Ammina	$NH_3$	M(N)	1.02
Acua	$OH_2$	M(O)	0.96
Carbonato	$CO_3^{2-}$	M(O) o B(O)	<sup>(a)</sup> 1.85
Cloro	$Cl^-$	M(Cl)	1.81 <sup>[75]</sup>
Hidroxio	$OH^-$	M(O)	<sup>(a)</sup> 1.40

<sup>(a)</sup>La ecuación de Kapustinskii<sup>[244]</sup> puede ser utilizada para asignar un significado a los radios de iones moleculares no esféricos.

En la Figura III.47 se muestran como referencia para discusiones posteriores, los diagramas de equilibrio de las especies en disolución (carbonatos e hidróxidos metálicos) considerando que las reacciones de síntesis indicadas en la Tabla III.16 tienen un rendimiento del 100%. La Figura III.47 muestra los diagramas de equilibrio de las especies carbonato (Figura III.47.a) y de los complejos de los metales circonio (Figura III.47.b) e itrio (Figura III.47.c) en función del pH. En este punto, es interesante resaltar que mientras el circonio sólo forma acu e hidroxicomplejos, el catión itrio es capaz formar, además de los acu e hidroxicomplejos, complejos con especies carbonato.



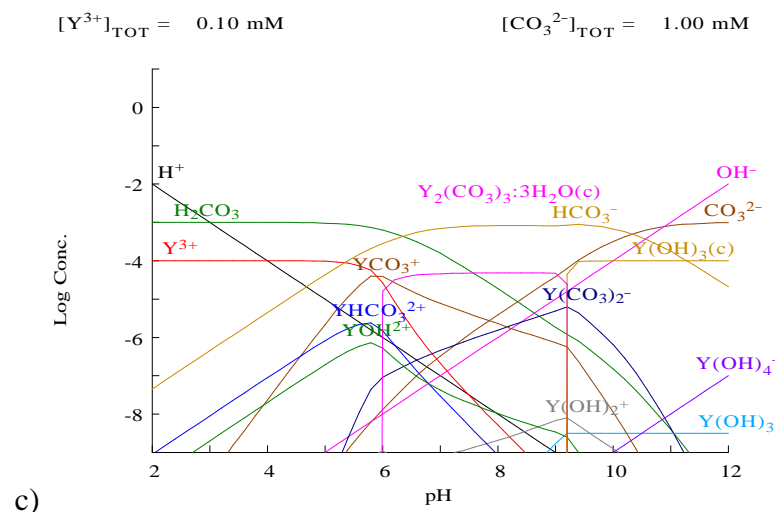


Figura III.47. Diagramas de equilibrio de a)  $CO_3^{2-}$ , b)  $Zr^{4+}$  y c)  $Y^{3+}$ ,<sup>[245]</sup>

Por último, en la Tabla III.18 se muestran los esquemas de las especies carbonato libres (carboxilato, carbonato iónico) y de las especies ancladas a la superficie de las partículas (carbonato monodentado, carbonato bidentado, e hidrogenocarbonato). La presencia en superficie de todas, alguna o ninguna de estas especies se determinará más adelante, en cada caso particular de síntesis, a partir del estudio de los espectros IR y de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Tabla III.18. Esquema de la interacción Metal- Ligando (carbonato) en la superficie de los polvos de síntesis

Carboxilato	Carbonato Iónico	Carbonato bidentado	Carbonato monodentados	Hidrogenocarbonato

### III.2.2.1 Partículas obtenidas a partir de cloruros

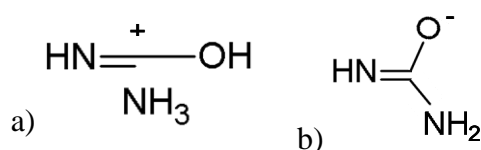
En función de los estudios realizados en el epígrafe anterior (III.1.1.2.1) se han seleccionado los productos de las síntesis SHC11.0(II), con urea adicionada en una

cantidad estequiométrica, y SHC12.2(II), con urea adicionada en cantidad superestequiométrica, para llevar a cabo el estudio del comportamiento superficial de las partículas obtenidas. Este estudio permitirá también evaluar el grado de dispersión de las partículas en el medio de post-reacción.

### III.2.2.1.1 Caracterización superficial del polvo seco

Como se indicó en la caracterización de los productos de síntesis los productos obtenidos en las dos síntesis elegidas para este estudio comparten las siguientes características: el producto de reacción es un polvo constituido por partículas con una estructura masiva de  $\text{ZrO}_2$ , mayoritariamente cúbica (Figura III.10). En general, las partículas primarias nanométricas se encuentran agregadas y/o aglomeradas dando lugar a una estructura secundaria de mayor tamaño.

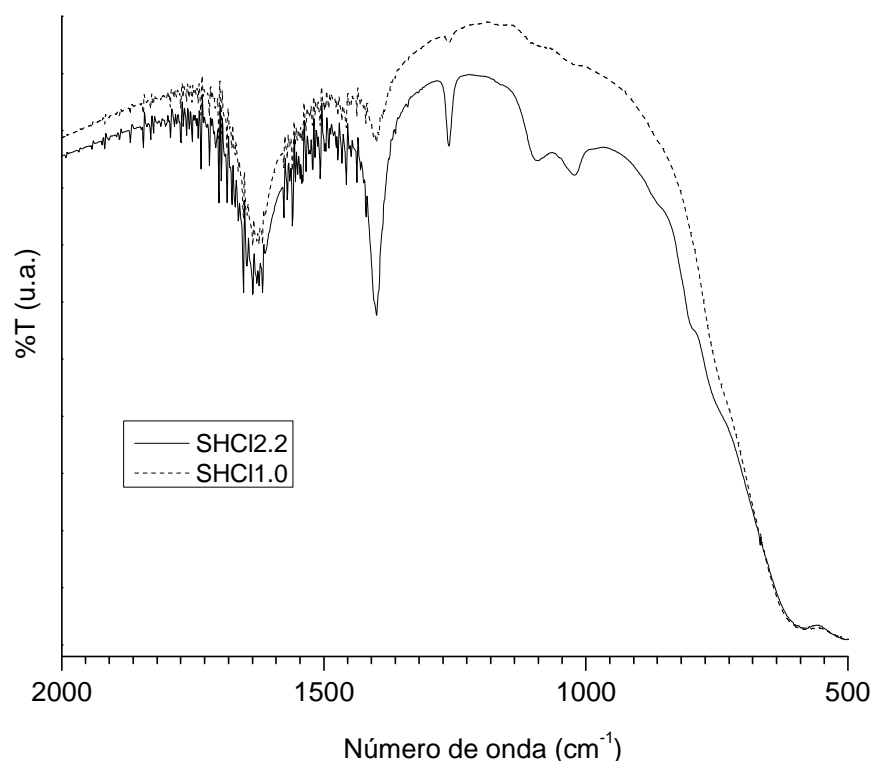
Por otro lado, de las medidas de densidad (Tabla III.3) e IR (Figura III.13) se desprende que la estructura secundaria, derivada de la aglomeración/agregación de las nanopartículas, está rodeada de una capa de hidróxido (M-OH). Los productos derivados de las síntesis SHC11.0 y SHC12.2 difieren en el  $\text{pH}_f$  alcanzado (3.3 y 9.7, respectivamente) así como en el “grado de avance de la reacción”, es decir, la síntesis SHC11.0 sería una reacción más lenta, y por tanto, tendría una mayor concentración de estructuras M-OH. Por último, cabe destacar que en ambas síntesis, la urea no se hidroliza totalmente, y por tanto el medio de post-reacción contiene urea disuelta, cuya polarización en el medio (Figura III.48) dependerá del pH.



**Figura III.48.** Estructura química de la molécula de urea a) a pH ácido y b) a pH básico.

En la Figura III.49 se muestra un detalle de los espectros de IR de los polvos obtenidos en las síntesis SHC11.0 y SHC12.2, tras ser sometidos a un tratamiento de secado a 60 °C, limitado al intervalo del número de onda donde se discrimina la presencia en superficie de las especies carbonato. En este espectro, se observa de forma más clara la presencia de las bandas características de los enlaces C-N y N-H de la urea (1618, 1457, 1180  $\text{cm}^{-1}$ ) donde se pone de manifiesto la presencia de urea en el polvo seco, y por tanto, verificando que la hidrólisis de la urea durante la síntesis es parcial.

También puede identificarse en ambos casos bandas a 1601, 1400 y 1024  $\text{cm}^{-1}$  que pueden ser asignadas a las tensiones del enlace C=O ( $\nu(\text{CO}_3)$ )<sup>[246]</sup>. Estas bandas junto a la banda característica de la deformación del enlace O-H ( $\delta(\text{OH})$ ) que aparece a 1262  $\text{cm}^{-1}$ , verifica la presencia de hidrogenocarbonatos monodentados en superficie (Tabla III.18). Los hidrogenocarbonatos detectados son consecuencia de la reacción del carbonato en disolución con los grupos OH terminales que posee la superficie de las partículas sintetizadas<sup>[236]</sup>. No se observan desplazamientos del número de ondas entre las bandas que indican la presencia de hidrogenocarbonatos en ambos espectros. Por lo tanto, este hecho indica que la superficie de ambos polvos tiene una estructura química similar que viene dada por la fase cristalográfica mayoritaria, que en ambos casos es la fase cúbica. Sin embargo, las bandas detectadas en el caso del polvo procedente de la síntesis SHCl1.0 son más débiles. Esto podría indicar que la concentración de estas especies es menor que para el caso del polvo obtenido en la síntesis SHCl1.0 que para el obtenido en SHCl2.2. Por otro lado, atendiendo al diagrama de equilibrio (Figura III.47.a), la formación de especies  $\text{HCO}_3^-$  se ve favorecida a pH 9, que coincide con el pH final alcanzado en la síntesis SHCl2.2. En efecto, el número de ligandos que interaccione con la superficie dependerá de la cantidad de los mismos que se hayan formado durante la síntesis. Este número es mayor en el caso de la síntesis SHCl2.2 (III.1.1.2.1).



**Figura III.49.** Detalle del espectro de IR de los polvos sintetizados mediante SHCl1.0 y SHCl2.2 y secados a 60 °C durante 2h.

Por lo tanto, lo que se desprende del análisis del polvo seco de las síntesis SHCl1.0 y SHCl2.2, es que la urea no ha reaccionado completamente y permanece disuelta en el medio de post-reacción, y que la estructura química se polariza en función del pH del medio. Por otro lado, la presencia de hidrogenocarbonatos en superficie indica que las partículas sintetizadas tienen mayoritariamente en superficie hidróxidos terminales susceptibles de reaccionar con especies que permanezcan disueltas en el medio de post-reacción.

#### **III.2.2.1.2 Caracterización del comportamiento superficial de las partículas en suspensión**

En la Tabla III.19 se muestra un resumen de los resultados de la caracterización realizada a las suspensiones procedentes de las síntesis SHCl2.2, SHCl1.0, y los soles de las síntesis SHCl0.99, y SHCl0.0, que se utilizarán como referencia en la discusión de resultados. La tabla indica en cada síntesis el pH final alcanzado, el producto final de la reacción obtenido en función de la concentración de urea de partida, el tamaño BET de los polvos sedimentados ( $d_{\text{BET}}$ , calculado como se describe en el epígrafe II.2.1.9, el

tamaño medio de partícula ( $dv_{50}$ ) y el factor de aglomeración ( $F_{ag}$ ) (epígrafe II.2.1.10). En los casos en los que por las características del producto final no se pudo medir la  $S_e$ , por lo que el grado de aglomeración ha de aproximarse considerando el tamaño medido por microscopía de transmisión ( $d_{TEM}$ ).

La composición cristalográfica del polvo determinada por DRX y Raman verificó en el apartado anterior que, mientras las partículas obtenidas en la síntesis SHC10.0(II) y SHC10.9 son partículas de circonita de baja cristalinidad, en las partículas que provienen de las síntesis objeto de estudio (SHC11.0 y SHC12.2) la fase cristalográfica principal es la cúbica.

**Tabla III.19. Características de los productos de síntesis obtenidos y estimación del tamaño primario de partícula a través de las micrografías TEM ( $d_{MET}$ ), estimación del tamaño primario de partícula ( $d_{BET}$ ), tamaño medio de partícula ( $dv_{50}$ ) y estimación del grado de aglomeración de las partículas ( $F_{ag}$ ).**

Síntesis	pH <sub>f</sub> ( $\pm 0.1$ )	Producto de reacción	$d_{MET}$ (nm)	$d_{BET}$ (nm)	$dv_{50}$ (nm)	$F_{ag}$
Circona						
SHC10.0	2.9	monoclínica de baja cristalinidad	9	-	-	-
SHC10.99	2.9	Circona cúbica de baja cristalinidad	10	-	-	-
SHC11.0	3.3	Circona cúbica	5	9	300	33
SHC12.2	9.7	Circona cúbica	10	10	300	31

Cuando el producto de reacción son partículas que aparecen precipitadas en el fondo del reactor, se procedió a su suspensión y homogeneización mediante agitación mecánica con un agitador magnético. Teóricamente, en cada síntesis se obtiene al final un sol/ suspensión con una concentración de sólidos de  $0.56 \text{ gL}^{-1}$ , si bien los rendimientos calculados para las síntesis SHC11.0 y SHC12.2 son del 72% y 83%, respectivamente (Tabla III.4). Por lo que partimos de suspensiones con una concentración inferior a la teórica ( $<0.56 \text{ gL}^{-1}$ ). En todos los casos, el tamaño medio de partícula se midió sin alterar el pH final alcanzado en la síntesis, diluyendo las



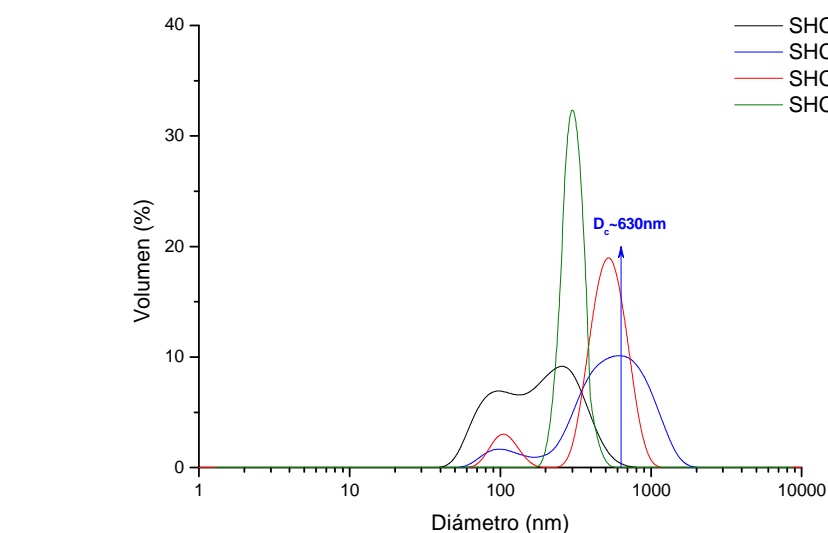
suspensiones (1:10), y utilizando la agitación en orbital como medio de homogenización durante 20 h.

Teniendo en cuenta las medidas de densidad de los polvos y asumiendo una morfología esférica de las partículas,<sup>[242]</sup> se calcula que las partículas obtenidas tienen un  $d_{\text{BET}}$  entre 9-10nm. La estimación BET del tamaño de partícula primario, es consistente con los datos reportados en la bibliografía<sup>[142, 210]</sup>, así como con los tamaños medidos por MET (Figura III.8, Figura III.9). Así, teniendo en cuenta los tamaños medios de partícula medidos en suspensión, podemos concluir que el factor de aglomeración del polvo obtenido en ambas síntesis es elevado (aproximadamente 31-33).

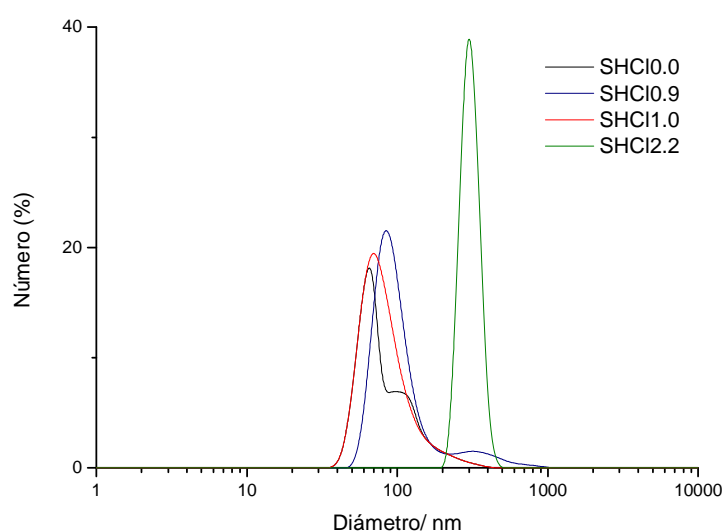
En el III.1.1.2 se concluyó que la concentración frontera de urea necesaria para que las cadenas poliméricas comenzaran a nuclear era una concentración estequiométrica respecto a la concentración de cationes. En la Figura III.51 se ha representado las distribuciones del tamaño medio de partícula en volumen y en número de los soles SHCl0.0 y SHCl0.9, y de la suspensión de partículas sintetizadas mediante la síntesis SHCl1.0 y SHCl2.2. Como se observa en la figura, las distribuciones en volumen correspondientes a los soles son bimodales. Sin embargo, en el caso de SHCl1.0, se pueden considerar dos distribuciones monomodales centradas en 100 y 520 nm. La evolución de las distribuciones de tamaño sigue la pauta del proceso de nucleación y crecimiento de las partículas en el seno de la disolución precursora<sup>[247]</sup>.

La creación de un núcleo implica la formación de una interfaz en los límites del nuevo estado lo cual implica un gasto de energía para formar esta interfaz basada en la energía de superficie de cada núcleo. El tamaño crítico del núcleo se puede expresar mediante su diámetro, y cuando  $D = D_c$  entonces se produce la nucleación. En la Figura III.50.a, muestra que el mayor número de núcleos es de tamaño nanométrico en los soles SHCl0.0 y SHCl0.9, ocupando estos núcleos un volumen muy pequeño (Figura III.50.b). En la distribución de tamaños en número del sol SHCl0.9, se determina explícitamente el diámetro crítico ( $D_c$ ), que podría aproximarse al máximo de la distribución,  $dn_{50} = 92$  nm. En el caso de SHCl0.0 no se alcanza el tamaño crítico, por lo tanto, el núcleo formado sería demasiado pequeño ( $dn_{50} = 76$  nm) y la energía que se liberaría al formarse su volumen no sería suficiente para crear su superficie. Por esta razón la nucleación no tiene lugar. Sin embargo, en la suspensión de partículas de SHCl1.0, se ha producido la nucleación luego se ha alcanzado el  $D_c$ . En este caso, la distribución de tamaños arroja datos relativos a los aglomerados/agregados de

nanopartículas sintetizadas, que son en su mayoría de tamaño nanométrico,  $dn_{50} = 73$  nm. Sin embargo, los aglomerados/agregados producto de la síntesis SHCI2.2 tienen un tamaño mayor,  $dn_{50} = 300$  nm.



a)

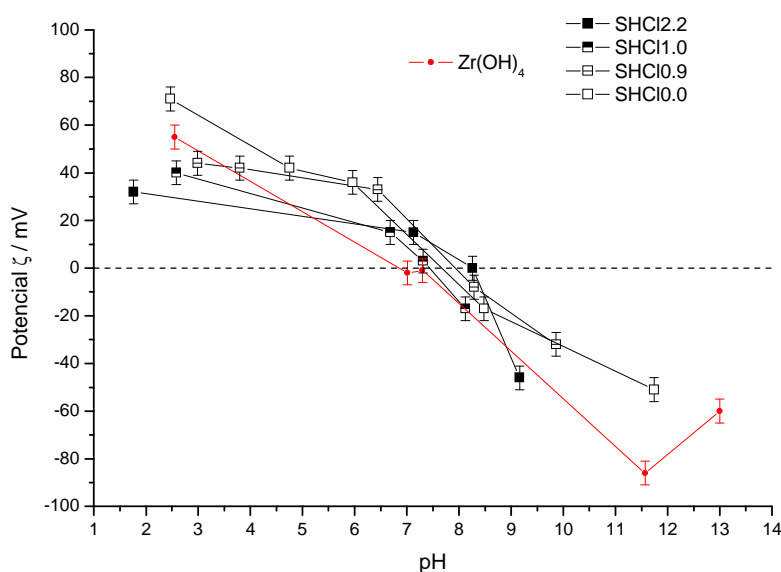


b)

**Figura III.50. Distribución del tamaño de partícula para los soles SHCI0.0 y SHCI0.9 y para la suspensión de partículas SHCI1.0 y SHCI2.2 en a) volumen y b) número.**

A continuación, se estudió la variación del potencial zeta para cada uno de los soles y suspensiones en función del pH. En la Figura III.51 se muestra la evolución del potencial zeta de los soles/suspensiones obtenidas tras las síntesis, así como el potencial zeta de un hidróxido de circonio comercial ( $Zr(OH)_4$ ). Para establecer el potencial zeta

de los soles/suspensiones en todos los casos se hizo una dilución 1:10 en  $\text{KCl } 10^{-2}\text{M}$  del producto de síntesis, de tal forma que la concentración durante la medida de potencial zeta estuvo entre 0.1 y  $0.01 \text{ gL}^{-1}$ . Tras la dilución se modificó el pH de la suspensión con  $\text{HCl}$  y  $\text{KOH}$ . A efectos comparativos las suspensiones de  $\text{Zr(OH)}_4$  se prepararon en  $\text{KCl } 10^{-2}\text{M}$  a una concentración  $0.01 \text{ gL}^{-1}$ , es decir en un rango de concentración similar al de soles/suspensiones. En todos los casos, las medidas de potencial zeta se llevaron a cabo tras 20 h de estabilización en el agitador orbital.



**Figura III.51. Variación del potencial zeta vs. pH para las suspensiones procedentes de las síntesis SHCl2.2, SHCl1.0, SHCl0.9, y SHCl0.0, y de  $\text{Zr(OH)}_4$  comercial.**

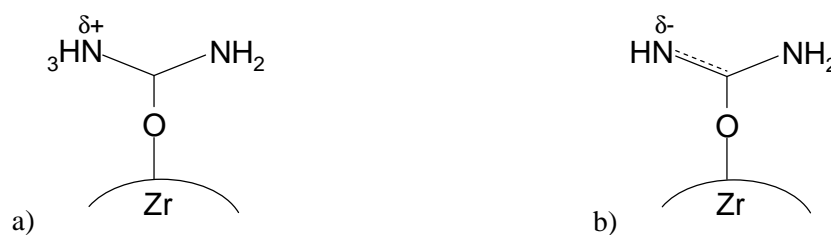
Como se ha visto en el apartado anterior la urea solo se hidroliza parcialmente, por lo que la concentración de urea, y sus especies derivadas (Figura III.48), en el medio de post-reacción es mayor que la concentración de otras especies que proviene de la hidrólisis de la propia urea o de los precursores, como el  $\text{NH}_4^+$  o el  $\text{Cl}^-$ . Estos iones también presentes en el medio de post-reacción, acompañan a la partícula ya que se ha reportado en la bibliografía que pueden adsorberse específicamente sobre las superficie de las mismas, o bien pueden actuar como co-iones o contra-iones afectando a la estabilidad del sistema. En la Tabla III.20 se muestran las especies iónicas de la urea que permanecen disueltas en el medio de post-reacción tras síntesis. Las diferentes especies son función del pH final alcanzado,  $\text{pH}_f$  (pH obtenido al final de la síntesis que permanece constante tras la dilución 1:10 en  $\text{KCl } 10^{-2}\text{M}$ ). Ambas especies podrían reaccionar con la superficie de la partícula y actuar como dispersantes.

**Tabla III.20. Especies susceptibles de actuar como dispersantes para cada síntesis en función del pH<sub>f</sub> alcanzado en la misma, potencial zeta al pH<sub>f</sub> (PZ) y punto isoeléctrico (PIE).**

Síntesis	Especies en disolución	pH <sub>f</sub>	PZ (pH <sub>f</sub> ) (mV)	PIE
<b>Zr(OH)<sub>4</sub></b>	-	-	-	7.1
<b>SHCl0.0</b>	-	2.9	+65	7.7
<b>SHCl0.9</b>	$[(NH_2)_2COH]^+$	2.9	+45	7.5
<b>SHCl1.0</b>	$[(NH_2)_2COH]^+$	3.3	+35	7.4
<b>SHCl2.2</b>	$[(NH)(NH_2)CO]^-$	9.7	-50	8.3

El pH<sub>f</sub> depende de la relación ZrO<sup>2+</sup>:urea utilizada en cada síntesis cuando se mantienen el resto de variables de síntesis constantes (T, tiempo, V, P y concentración de precursores). Las nanopartículas sintetizadas, suspendidas “in-situ” en las aguas madres mediante agitación mecánica, poseen carga superficial positiva o negativa dependiendo del pH del medio. En la síntesis SHCl2.2 cuyo pH final es de 9.7, las nanopartículas sintetizadas poseen una carga superficial negativa. Por el contrario, las nanopartículas procedentes de las síntesis SHCl0.0, SHCl0.9 y SHCl1.0, cuyo pH final es ácido (~ 3) tienen una carga superficial positiva. En todos los casos los potenciales zeta son mayores de 30 mV en valor absoluto. Los puntos isoeléctricos (PIE) de los soles/suspensiones estudiados no coinciden con el PIE reportado en la bibliografía para la circona (pH 5.5-7.0)<sup>[218, 240]</sup>. Los PIE de SHCl0.0, SHCl0.9 y SHCl1.0 son muy próximos al PIE del Zr(OH)<sub>4</sub>, situado a pH 7.0-7.5. De este modo, el estudio del comportamiento superficial en medio acuoso de las partículas con pH<sub>f</sub> ácido, verifica los resultados de la caracterización superficial del polvo seco SHCl1.0 descrita en el epígrafe anterior, donde se indicó que estas partículas presentan superficies parcialmente hidroxiladas ya que su comportamiento electrocinético se asemeja más al del Zr(OH)<sub>4</sub> que al del ZrO<sub>2</sub>. Este resultado, puede extrapolarse a los soles SHCl0.0 y SHCl0.9.

En la Figura III.52, se muestran como las especies polarizadas de la urea pueden adsorberse en superficie a los distintos pHs.



**Figura III.52. Reacción de la urea con la superficie de las partículas a a) pH ácido y b) pH básico.**

Las suspensiones ácidas SHC11.0 y SHC10.9 con un pH 3 al final de la síntesis, alcanzan puntos isoeléctricos ligeramente superiores al del hidróxido comercial. Esto podría deberse a que la especie positiva de la urea presente en el medio de post-reacción, hubiera reaccionado con la superficie de las partículas en los sitios básicos, tal como muestra la Figura III.52.a, desplazando ligeramente su PIE. Finalmente, el único caso en el que se alcanza un PIE superior a 8 es en la suspensión que proviene de la síntesis superestequiométrica (SHC12.2) donde la urea se adicionó en un 120% en exceso. El desplazamiento del PIE, mayor que en los casos anteriores, evidencia que la superficie de estas partículas está alterada. En este caso el  $\text{pH}_f$  alcanzado es básico, luego la urea permanece adsorbida en superficie a este pH como muestra la Figura III.52.b. Por lo que, en definitiva, el potencial zeta y el comportamiento superficial de las partículas depende del exceso de urea, y de la polarización de esta especie anfótera en el medio de suspensión.

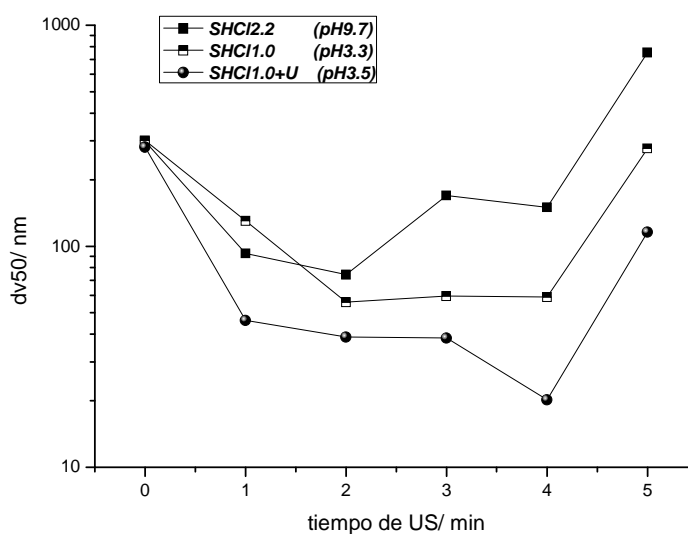
El estudio del grado de dispersión de las partículas en las síntesis SHC11.0 y SHC12.2 se ha basado en la medida de tamaño de las partículas en el medio de post-reacción. Las síntesis seleccionadas, SHC11.0 y SHC12.2 alcanzan diferente  $\text{pH}_f$  al final del proceso hidrotermal, lo que permitirá estudiar el comportamiento de la urea como dispersante en distintos medios. Uno de los papeles de la urea durante el proceso,<sup>[158, 248]</sup> es la obtención de polvos débilmente aglomerados. En la Figura III.53 se muestra el efecto de la dispersión por aplicación de ultrasonido a las suspensiones SHC11.0 y SHC12.2.

Para determinar el efecto dispersivo del exceso de urea añadido al principio de la síntesis, en este estudio se utilizó una nueva suspensión (SHC1 1.0+U) preparada añadiendo el 67% en peso de urea, respecto al contenido en sólidos, al medio de post-reacción de la suspensión SHC11.0. La cantidad de urea añadida corresponde al tanto por ciento en peso, en relación al contenido en sólidos, de la urea adicionada en exceso

en la síntesis SHCl2.2. El protocolo de preparación de las suspensiones para la medida del tamaño se especifica en el pie de figura.

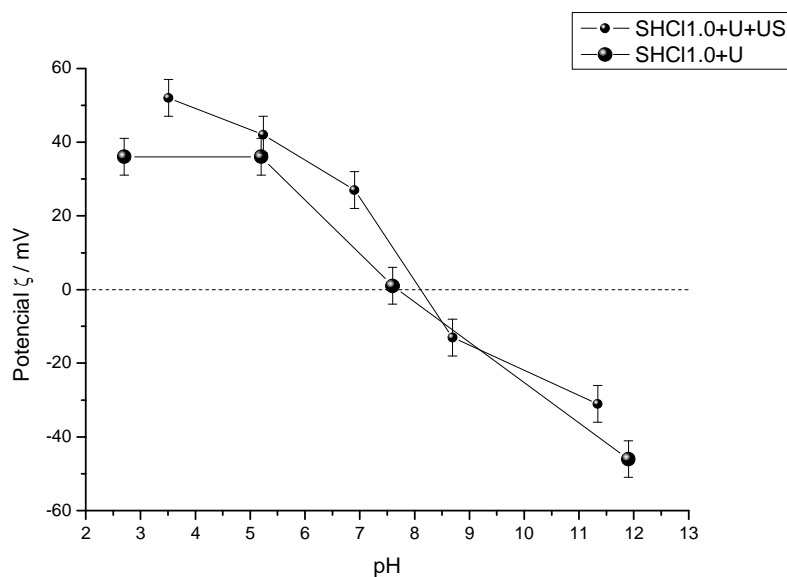
Como se observa en la gráfica, las tres suspensiones poseen un comportamiento similar cuando se les aplica diferentes tiempos de ultrasonido. El tamaño medio de partícula decrece al aumentar el tiempo de ultrasonido hasta 2 min para las suspensiones SHCl1.0 y SHCl2.2, y hasta 4 min en el caso de la suspensión SHCl1.0+U. Los menores valores de tamaño de partícula alcanzados son 55 y 75 nm para SHCl1.0(II) y SHCl2.2(II), respectivamente, y 20 nm para SHCl1.0+U. Cuando el tiempo de ultrasonido aplicado sobrepasa el tiempo en el que se obtiene la mayor dispersión, las partículas se reaglomeran y el ultrasonido deja de ser efectivo como método de dispersión.

Los resultados obtenidos muestran en todos los casos que los aglomerados de nanopartículas formados durante la síntesis son aglomerados débiles, puesto que se rompen fácilmente con la energía proporcionada por la sonda de ultrasonido. En general, las suspensiones SHCl1.0, SHCl1.0+U, cuyos  $\text{pH}_f$  son ácidos ( $\sim 3$ ), alcanzan tamaños de partícula inferiores a SHCl2.2 cuyo pH final es básico (9.7). Esto indica que, bien el grado de dispersión es mayor a pH ácidos, o bien que las partículas de la síntesis SHCl1.0 presentan un menor estado de agregación que las de la síntesis SHCl2.2. Lo que sí es evidente es que si la urea se adiciona como dispersante en el medio de post-reacción de la síntesis SHCl1.0 se consigue una dispersión más efectiva. De hecho, el  $F_{ag}$  calculado para la suspensión SHCl1.0+U tras 4 min de ultrasonido es de 2 lo que supone una reducción del 93% respecto del valor inicial.



**Figura III.53.** Variación del tamaño medio de partícula en función del tiempo de ultrasonido aplicado para las suspensiones SHCI1.0, SHCI2.2 y SHCI1.0 + U. *El protocolo de preparación de las suspensiones fue: 1) Dilución 1:100  $\Rightarrow [C^s] < 0.0056\text{g/L}$  2) Ajuste de pH (HCl/KOH), 3) 30 min de homogeneización en agitador orbital, y 4) Determinación del tamaño de partícula; siendo C es el contenido en sólidos de la suspensión.*

El efecto de la urea como dispersante cuando se adiciona después de la síntesis (SHCI1.0+ U), fue evaluado en base a la variación del potencial zeta con el pH de la suspensión, para dispersiones en la que no se ha aplicado el US, y dispersiones a las que se ha aplicado 4 min de ultrasonido, tiempo óptimo para este sistema. Los resultados se muestran en la Figura III.54. El protocolo de preparación de las suspensiones se especifica en el pie de figura.



**Figura III.54.** Variación del Potencial Zeta en función del pH de las suspensiones SHC11.0(II) y SHC11.0+U antes de aplicar ultrasonido y para la suspensión SHC11.0+U. tras aplicar 4 min de ultrasonido (SHC11.0+U +US). *El protocolo de preparación de las suspensiones fue: 1) Dilución 1:100  $\Rightarrow [C^*] < 0.0056\text{g/L}$ , 2) Adición de Urea, si procede, 2) Ajuste de pH (HCl/KOH), 3) Aplicación de 4 min de ultrasonido, 4) 20 h de homogeneización en agitador orbital y 5) Determinación del pH y el potencial zeta; siendo C es el contenido en sólidos de la suspensión.*

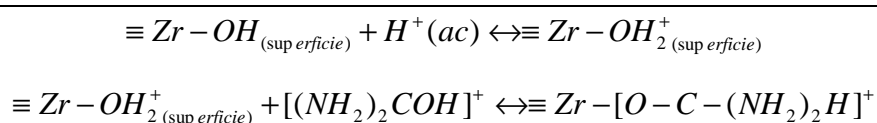
Como se observa en la gráfica, la curva de potencial zeta para (SHC11.0+U) es muy similar a la de SHC11.0. En ambos casos se obtiene un PIE cercano a 7.5. Sin embargo, cuando se aplican 4 minutos de US (SHC11.0+U+US) se observa un desplazamiento del PIE hasta 8.1 y un incremento de los valores de potencial zeta a pH ácido. Cabe destacar que el desplazamiento del PIE es muy similar al que tiene lugar en la suspensión obtenida tras la síntesis SHC12.2 (Figura III.51). Este hecho, indica que adicionando urea en el medio de post-reacción, en SHC11.0+U+US, se ha alcanzado un grado de adsorción de urea sobre las partículas nanométricas de la síntesis SHC11.0 similar al proporcionado por la adición de urea en una concentración superestequiométrica en la síntesis SHC12.2.

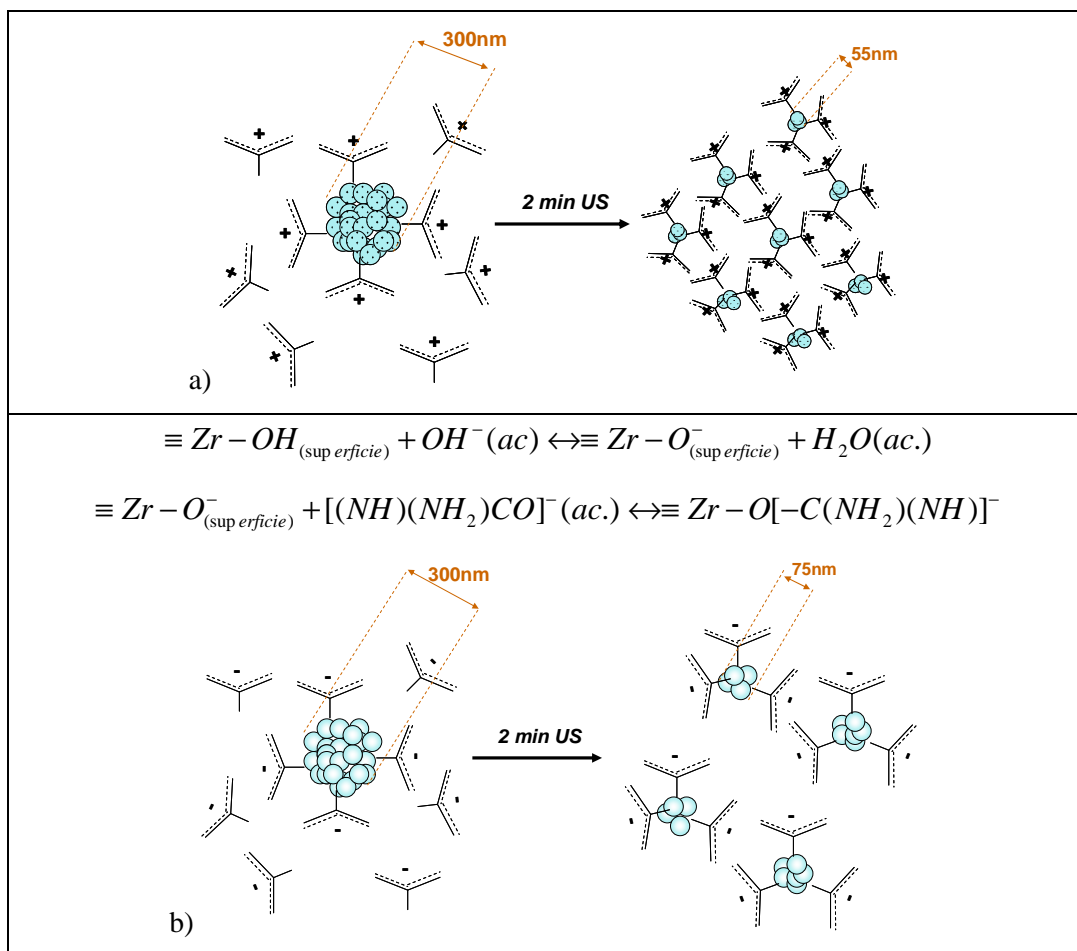
Por tanto, de la misma forma que ocurre en medio básico, la urea en medio ácido, es capaz de reaccionar con la superficie de las partículas, y una vez anclada, activarse en función del pH del medio dando lugar a estructuras superficiales como las que se muestran en Figura III.52<sup>[249]</sup>. La urea adsorbida sobre la superficie de las partículas y activada en función del pH (Figura III.52) actúa como un polielectrolito, el cual, mediante un mecanismo electroestérico es capaz de incrementar la interacción



repulsiva entre partículas<sup>[171]</sup>. En conclusión, ambas especies derivadas de la urea contribuyen de forma efectiva a la defloculación de las partículas sintetizadas. Partiendo de esta premisa, se puede concluir de los resultados mostrados en la Figura III.54 que las partículas obtenidas en la síntesis SHC11.0 tiene un menor estado de aglomeración/agregación que las obtenidas en la síntesis SHC12.2.

A modo de resumen, en la Figura III.55 se muestran de forma esquemática la dispersión de los sistemas estudiados concatenando, en ambos casos, el inicio de la dispersión con el final de la síntesis. Tras la hidrólisis de los precursores, la evolución de ambos sistemas es diferente como muestra la evolución del diámetro crítico en la Figura III.50. A pH ácido tras la síntesis SHC11.0 se activa tanto la superficie como la urea de forma positiva (Figura III.55.a) mientras que, el medio básico que alcanza SHC12.2 al final de la reacción, se activa con carga negativa tanto la superficie como la especie de la urea susceptible de actuar como dispersante (Figura III.55.b). La concentración de urea anclada en superficie es diferente en ambos sistemas, puesto que la cantidad de urea disuelta en el medio de post-reacción no es la misma y la adsorción/activación de la urea en la superficie de las partículas depende del pH.



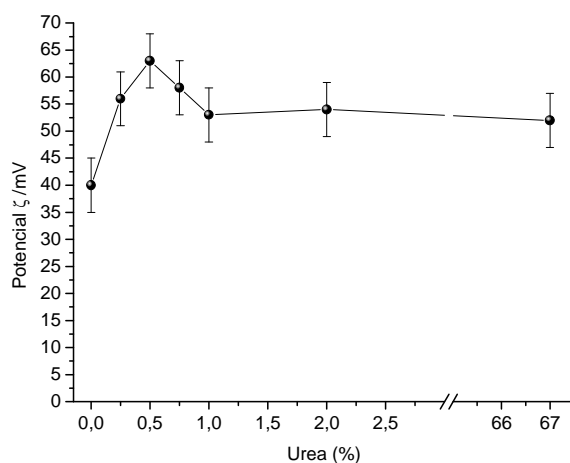


**Figura III.55. Esquema de la dispersión de en el medio de post-reacción de los sistemas estudiados:**  
a) SHC11.0 y b) SHC12.2

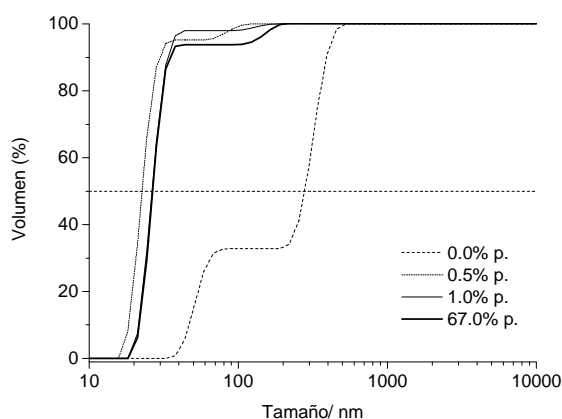
Cuando ambos sistemas se someten al mismo tratamiento de ultrasonido (400W, 2 min), el resultado del tratamiento es la transformación de aglomerados de 300 nm (dn50) en agregados de 75 nm (dv50=dn50) en el sistema SHC12.2, y aglomerados de 73 nm (dn50) en agregados de 55 nm (dv50=dn50) en la síntesis SHC11.0, que pueden seguir disgregándose al adicionar más urea al medio de post-reacción, a pH ácido. De esta forma se han medido tamaños próximos a los 20 nm (dv50=dn50). El mayor tamaño de agregado obtenido en SHC12.2 podría ser una consecuencia de la cantidad de urea adicionada a la disolución precursora en relación al papel que desarrolla durante la síntesis, tras la etapa de hidrólisis, como terminador/dispersante.

Por lo que por último, se ha procedido a la optimización de la cantidad de urea adicionada como dispersante en el medio de post-reacción de la síntesis SHC11.0. El objetivo de este último estudio es corroborar la necesidad de adicionar la urea tras la síntesis para que cumpla su papel como dispersante, en lugar de adicionarla en exceso al comienzo del proceso hidrotermal. Los resultados de este estudio se muestran en la

Figura III.56. El protocolo de preparación de las muestras se especifica en el pie de figura. En la Figura III.56.a se muestran las medidas de potencial zeta vs. la concentración de urea a pH ~3. En todos los casos las suspensiones fueron sometidas a un tiempo de ultrasonido de 4 min, tras el cual se dejaron agitando en el orbital durante un tiempo de homogeneización de 20 h. Como se observa en la gráfica, la suspensión SHC11.0 alcanza su máxima estabilidad cuando se añade 0.5% en peso de urea. En la Figura III.56.b se muestran las distribuciones de tamaño obtenidas para las diferentes adiciones de urea. En dicha figura se pone de manifiesto que una adición de urea del 0.5% en peso da lugar a una distribución monomodal de tamaño centrada en 24 nm.



a)

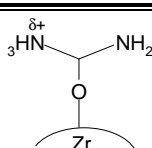
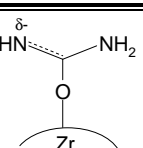
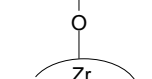
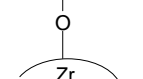


b)

**Figura III.56. a) Variación del potencial zeta en función del contenido de dispersante (% en peso) para la suspensión SHC11.0 y b) distribución de tamaño de partícula en función del contenido de dispersante. El protocolo de preparación de las suspensiones fue: 1) Dilución 1:100  $\Rightarrow [C^*] < 0.0056\text{g/L}$ , 2) Adición de Urea, si procede, 2) Aplicación de 4 min de ultrasonido, 3) 20 h de homogeneización en agitador orbital y 4) Determinación del tamaño de partículas y el potencial zeta; siendo C es el contenido en sólidos de la suspensión.**

A la vista de los resultados, se puede concluir que el pH<sub>f</sub> alcanzado en el proceso hidrotermal es una pieza clave en la posterior dispersión de las partículas sintetizadas, ya que, de él dependerá la reactividad superficial en base a la activación de la superficie de la partícula y de la urea (Tabla III.21 ). La adsorción específica de la urea sobre la superficie de las partículas durante y después de la síntesis proporciona un elevado grado de defloculación al sistema.

**Tabla III.21. Características a tener en cuenta en la dispersión de cada uno de los sistemas estudiados**

Superficie	pH(reacción superficial)	Especie de urea que reacciona con la superficie	Activación	
			pH ácido	pH básico
SHC11.0	Ácido	$[(NH_2)_2COH]^+$		
SHC12.2	Básico	$[(NH)(NH_2)CO]^-$		

Por otro lado, el pH<sub>f</sub> está relacionado con la cantidad de urea adicionada al comienzo del proceso hidrotermal, y por tanto con el papel de la urea como terminador en la etapa de nucleación y crecimiento de las partículas. En este estudio se ha observado que cuanto mayor sea la cantidad de urea adicionada al comienzo de la síntesis, mayor es el tamaño de agregado. En consecuencia, se ha realizado un estudio de dispersión utilizando la suspensión SHC11.0, por ser la reacción por la que se obtienen partículas con la mínima cantidad de urea. En este estudio, se ha demostrado la adsorción efectiva de la urea en medio ácido adicionada tras el proceso de síntesis y, se ha establecido que la cantidad óptima de urea adicionada como defloculante tras la síntesis es de 0.5% en peso. En estas condiciones, se obtienen agregados de ~ 24 nm de diámetro, tras 20 h de homogeneización, reduciendo el factor de aglomeración a 5. En consecuencia, la transformación de aglomerados de 73 nm (dn50) en agregados de 24 nm (dn50=dv50) es una muestra evidente de que las uniones entre las partículas sintetizadas son débiles y que por lo tanto, podemos hablar de aglomerados blandos al final del proceso hidrotermal.

### III.2.2.2 Partículas obtenidas a partir de nitratos

Al igual que se hizo en el caso anterior, y teniendo en cuenta las conclusiones de los estudios descritos en epígrafes anteriores sobre el papel de iniciador/catalizador/dispersante de la urea, se han seleccionado los productos de las síntesis estequiométrica, SHN1.0, y superestequiométricas, SHN1.2, SHN1.3, SHN1.6, SHN2.2, para el estudio del comportamiento coloidal de las partículas YSZ. Previamente, se realizará el estudio superficial de los polvos secos obtenidos en las síntesis SHN1.3, SHN1.6 y SHN2.2.

#### III.2.2.2.1 Caracterización superficial del polvo seco

Atendiendo a la caracterización previa de las partículas obtenidas a partir de nitratos en el apartado III.1.1.2.3, se puede decir que las síntesis SHN1.3, SHN1.6 y SHN2.2, cuyo producto de reacción es un precipitado, dan lugar a partículas de circona cúbica, con una densidad menor que la densidad teórica ( $6.01 \text{ gcm}^{-3}$ ) y una elevada superficie específica. La Tabla III.22 resume la caracterización morfológica (fase cristalina, superficie específica, densidad y diámetro BET) de los polvos obtenidos tras la síntesis, y tras su calcinación a  $300^\circ\text{C}$ . Atendiendo a su morfología, cuando los polvos se calcinan a  $300^\circ\text{C}$ , durante 30 min con una velocidad de subida y de bajada de  $10^\circ\text{C/min}$ , se observa un aumento en la densidad en todos los casos, pero la superficie específica no sigue la misma evolución. La superficie específica de los polvos obtenidos en la síntesis SHN1.3 disminuye con la calcinación, sin embargo, las superficies específicas de los polvos obtenidos en las síntesis SHN1.6 y SHN2.2 aumentan. La disminución de la superficie específica de las partículas de la síntesis SHN1.3 está en consonancia con la densificación tras la calcinación. Por el contrario, el aumento de la superficie a la vez que densifica el material en las síntesis SHN1.6 y SHN2.2, puede deberse a la eliminación de agua existente en una estructura porosa. Por tanto, en función de la concentración de urea utilizada en la síntesis se obtienen partículas diferentes. Si la concentración de urea es menor o igual al 30% en exceso, respecto a la concentración de metales, el resultado es una partícula con agua en los intersticios que al calcar densifica y compacta. Si por el contrario, la concentración de urea es mayor al 30% en exceso, el resultado final son partículas que acumulan una gran cantidad de agua intersticial en una estructura porosa y abierta que densifica al calcar.

Así pues, el agua que permanece rodeando a la partícula tras el secado a 60°C parece que solo permite medir densidades y superficies específicas aparentes en los polvos recién sintetizados. Por lo que de ahora en adelante, y teniendo en cuenta las microscopía MET de alta resolución (Figura III.16), utilizaremos en la determinación del factor de aglomeración el diámetro MET ( $d_{\text{MET}}$ ) para ambos polvos (6-7 para la síntesis SHN1.6 y 8-10 nm para la síntesis SHN1.3); considerando que en el caso de la síntesis SHN1.6 se aproxima al  $d_{\text{BET}}$  del polvo calcinado, y el caso, de la síntesis SHN1.3 se aproxima al  $d_{\text{BET}}$  del polvo sin calcinar, 12 y 5, respectivamente.

**Tabla III.22. Características masivas (fase mayoritaria, densidad ( $\rho$ ), superficie específica ( $S_e$ ), y tamaño primario de partícula estimado ( $d_{\text{BET}}$ )) de los polvos sintetizados mediante SHN1.3, SHN1.6 y SHN2.2 recién preparados y calcinados a 300 °C durante 30min.**

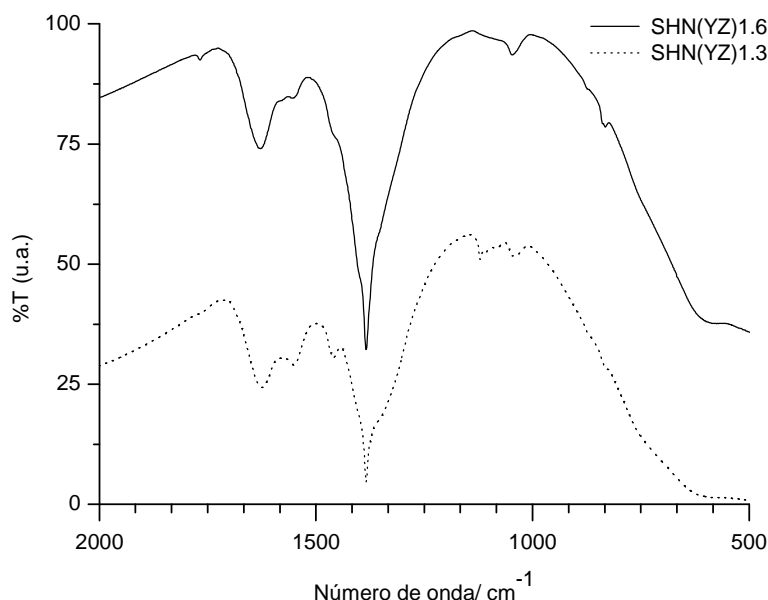
	SHN1.3	SHN1.6	SHN2.2	SHN1.3 (300)	SHN1.6 (300)	SHN2.2 (300)
<b>Fase mayoritaria</b>	c	C	c	c	c	c
<b><math>\rho</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3.43	2.52	3.99	4.5	5.4	4.7
<b><math>S_e</math> (m<sup>2</sup>/g)</b>	140	126	117	80	204	147
<b><math>d_{\text{BET}}</math></b>	12	19	13	17	5	9

Teniendo en cuenta estas diferencias, se han seleccionado las partículas obtenidas bajo las condiciones de síntesis de SHN1.3 y SHN1.6, para llevar a cabo un estudio más exhaustivo desde el punto de vista de caracterización superficial y coloi-dequímica. Mientras que otros productos obtenidos bajo distintas condiciones de síntesis serán considerados como referencia en la discusión.

En cuanto a la superficie de las partículas se analizarán los espectros de IR en la zona estructural con el objetivo de identificar las bandas características de las especies carbonato y de los enlaces, que pone de manifiesto la presencia de urea en el polvo seco, verificando que la hidrólisis de ésta durante la síntesis es parcial.

En la Figura III.49 se muestra un detalle del espectro de IR de los polvos obtenidos en las síntesis SHN1.3 y SHN1.6, limitado al rango de longitudes de onda de 2000 a 500 cm<sup>-1</sup>. En ambos casos se identifican las bandas a 1620, 1460, 1121 cm<sup>-1</sup> que corresponden a las vibraciones de los enlaces C-N y N-H y ponen de manifiesto la presencia de urea. Por otro lado, las bandas intensas presentes en ambos espectros a

1550, 1385 y 1048  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de especies carbonato. Al aumentar la resolución del espectro, se observa que estas bandas pueden desdoblarse en dos componentes, a 1575 y 1550  $\text{cm}^{-1}$ , a 1385 y 1350  $\text{cm}^{-1}$ , y a 1084 y 1048  $\text{cm}^{-1}$ , y corresponden a las tensiones simétricas y antisimétricas del enlace C=O.



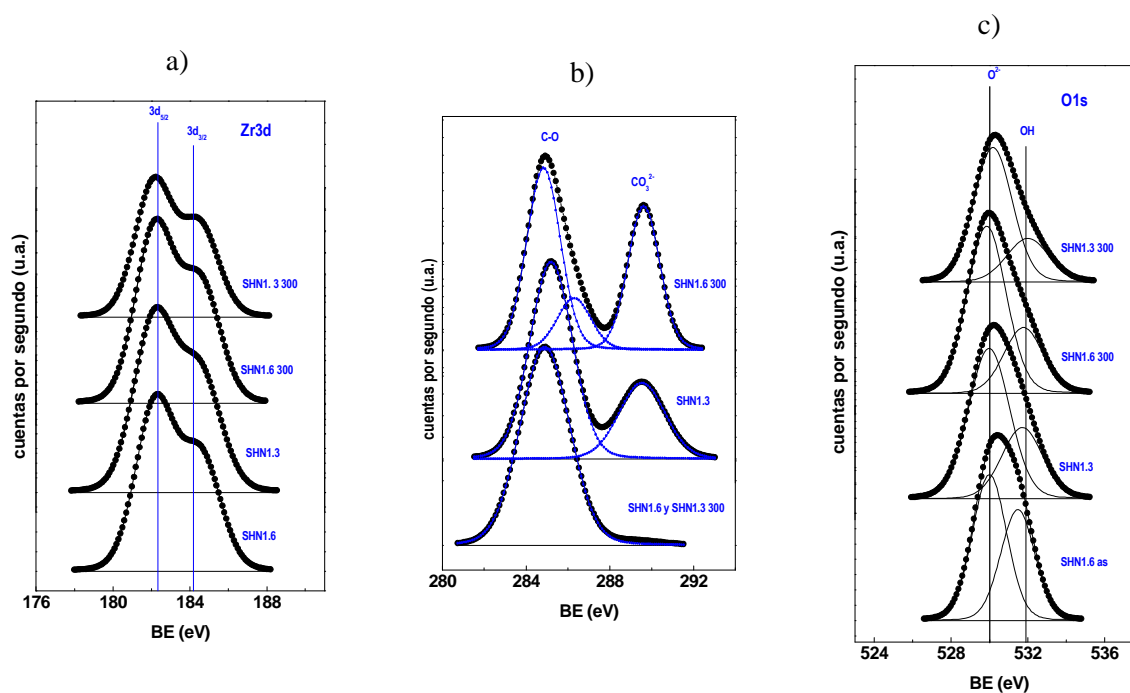
**Figura III.57. Detalle del espectro de IR de los polvos sintetizados mediante SHN(YZ)1.6 y SHN(YZ)1.3 y secados a 60 °C durante 2h.**

La separación espectral entre dichas bandas es relativamente grande, lo que indicaría la que la interacción carbonato - circonio en la superficie de los polvos de síntesis puede ser tipo carboxilato o carbonato bidentado (Tabla III.18) <sup>[236, 250]</sup>. Las bandas que definen la presencia de los carbonatos son semejantes en ambos espectros, lo que determina que la superficie de ambos polvos tiene una estructura química con simetría similar, que viene dada por la fase cristalográfica mayoritaria. Por lo tanto, se puede afirmar que ambos polvos tienen al menos superficialmente la misma fase, la cúbica.

Atendiendo a las sales precursoras (cloruros o nitratos), en los espectros de infrarrojo de la Figura III.57 se observa que, los polvos obtenidos a partir de nitratos presentan una superficie mayoritariamente oxidica en comparación con los cloruros, en los que la presencia de hidrogenocarbonatos determinan una superficie formada mayoritariamente por hidróxidos terminales.

Para determinar concretamente las especies presentes en superficie, se han analizado por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) el polvo seco sin tratar

y después de un tratamiento térmico a 300 °C durante 30 min con una velocidad de subida y de bajada de 10 °C/ min. En la Figura III.58 se muestran los espectros polvos.



**Figura III.58. Variación de las energías de enlace de los enlaces a) Zr3d, b) C1s y c) O1s en las superficies de las partículas estudiadas calcinadas y sin calcinar.**

La Tabla III.23 muestra las energías de enlace (los números entre paréntesis reflejan la intensidad relativa de las bandas del espectro en tanto por ciento) y la relación atómica superficial Y/Zr de las muestras estudiadas por XPS.



**Tabla III.23. Energías de enlace(eV) y relación atómica Y/Zr superficial de las muestras SHN(YZ)1.3, SHN(YZ)1.6, recién preparadas y las muestras SHN(YZ)1.3, SHN(YZ)1.6 tratadas térmicamente a 300 °C durante 30 min. Los números entre paréntesis indican la intensidad relativa de las bandas en tanto por ciento.**

Muestra	Zr3d <sub>5/2</sub>	Y3d <sub>5/2</sub>	O1s	C1s	Y/Zr at
SHN(YZ)1.3	182.2	157.2	530.0 (68) 531.7 (32)	289.5	0.174
SHN(YZ)1.6	182.2	157.2	530.0 (57) 531.5 (43)	-	0.193
SNH(YZ)1.3_300	182.1	157.5	530.2 (74) 532.0 (26)	-	0.157
SNH(YZ)1.6_300	182.3	157.3	529.9 (72) 531.8 (28)	289.3	0.152

El análisis de los espectros XPS indica la presencia de enlaces Me-O en superficie, tanto para Me = Zr<sup>4+</sup> como para Me = Y<sup>3+</sup>, por lo que se puede concluir que hay circona dopada con itria en superficie. La relación atómica Y/Zr del producto de síntesis (92 moles ZrO<sub>2</sub> + 8 moles de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que correspondería a la composición de la mezcla precursora formulada Y/Zr = 16/92 = 0.17. Atendiendo a los datos que se muestran en la Tabla III.23 se puede decir que la composición química de la superficie de las partículas de SHN1.3 es de ZrO<sub>2</sub> dopada con 8 % en moles de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que las de SHN1.6 es más rica en itrio de lo esperado. La relación atómica Y/Zr es mayor, cuanto mayor es el contenido de urea adicionado a la mezcla de precursores: Y/Zr (SHN1.6) > Y/Zr (SHN1.3). Sin embargo, el tratamiento térmico del los polvos a 300 °C hace disminuir la relación atómica Y/Zr superficial en ambos casos. Esto podría estar relacionado con fenómenos de difusión de los cationes que intervienen en la re-cristalización y densificación de la partícula a 300 °C como también indican los DRX de Figura III.14 y el aumento de la densidad de las partículas.

Para el pico O1s se observa un máximo en 530.0 eV, que corresponde a la presencia de la estructura de la YSZ<sup>[251]</sup>, mientras que el hombro de espectro que se encuentra en todos los caso entre 531.5-531.9 eV corresponde a la presencia en superficie de enlaces O-H, es decir, a la presencia de hidróxidos en superficie. La concentración de enlaces O-H superficiales aumenta considerablemente con la cantidad de urea adicionada a la síntesis, por lo que, se puede aventurar que la partículas que provienen de la síntesis con menos cantidad de urea (pH<sub>f</sub> = 5) tienen menos hidroxilos

en superficie que las partículas que provienen de la síntesis SHN1.6. Sin embargo, la intensidad de las bandas del O1s ligadas al metal (M-O) en ambos polvos es mayor que la de las bandas ligadas al hidrógeno (H-O), lo que verifica que la estructura superficial es mayoritariamente oxídica, como preveía la interpretación de los espectros de IR. Por otro lado, se observa que el tratamiento térmico a 300 °C es un proceso oxidante, ya que, hace disminuir la cantidad de hidroxilos superficiales, a la vez que aumenta la cantidad de enlaces M-O. Este dato es congruente con la ancha banda de agua visible en le IR (Figura III.57), y con el considerable aumento de la densidad y la superficie específica de las partículas SHN1.6 y SHN2.2 tras el tratamiento térmico, si consideramos que las superficies de las partículas obtenidas conservan una gran cantidad de agua quimisorbida en superficie tras su secado a 60°C.

Por último, la presencia en el espectro del polvo SHN1.3 del pico C1s a 289.3-289.5 eV corrobora lo observado por IR, la presencia de carbonatos superficiales. La calcinación del polvo a 300 °C en aire, provoca la decarbonatación de la superficie. Sin embargo, la ausencia de la banda característica correspondiente a la energía de enlace C1s en la superficie del polvo SHN1.6, apunta la posibilidad de que sean grupos carboxilatos los que generan las bandas del espectro IR en este polvo. La alta solubilidad de las especies  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$  en el medio de post-reacción a pH 8 provoca la aparición de estos grupos carboxilatos, cuando se lleva al polvo a sequedad, que no están realmente enlazados a la superficie por lo que no son detectables por XPS.

#### ***III.2.2.2.2 Caracterización del comportamiento superficial de las partículas en suspensión***

A la vista de la caracterización química de la superficie de las partículas, se estudiará su comportamiento coloidequímico haciendo hincapié en las partículas obtenidas mediante las síntesis SHN1.3 y SHN1.6. En la Tabla III.24 se muestra un resumen de la caracterización de las partículas procedentes de las diferentes síntesis, especificando el pH final alcanzado en la síntesis ( $\text{pH}_f$ ), la estructura química de la molécula de urea que permanece disuelta en el medio de post-reacción, la cristalografía del polvo secado a 60 °C, el tamaño medio de las partículas estimado a partir de las micrografías de MET ( $d_{\text{MET}}$ ), el tamaño medio de partícula medido en suspensión ( $d_{\text{V50}}$ ), y el tamaño de partícula ( $d$ ) a partir del cual se ha realizado la estimación del factor de aglomeración ( $F_{\text{ag}}$ ).

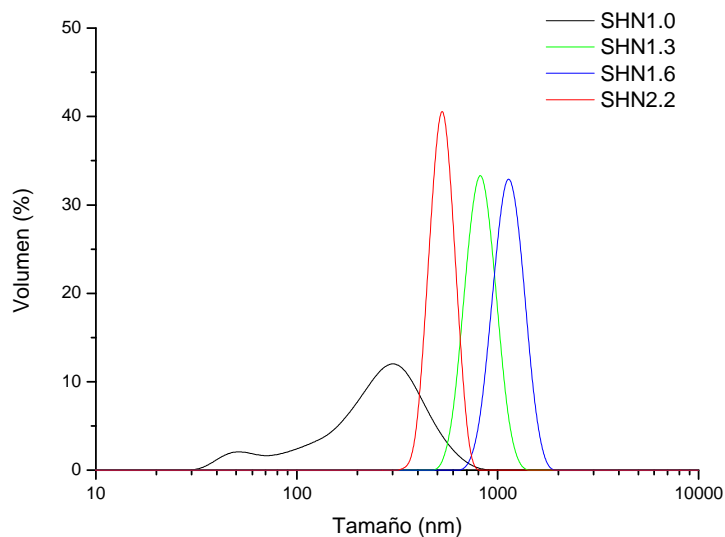
**Tabla III.24. Características de las partículas sintetizadas: el pH final alcanzado en la síntesis (pH<sub>f</sub>), las estructura química de la molécula de urea que permanece disueltas en el medio de post-reacción, la cristalografía del polvo seco a 60 °C, y el tamaño medio de las partículas estimado a partir de las micrografías de MET (d<sub>MET</sub>), tamaño medio de partícula (d<sub>v50</sub>) y tamaño primario de partícula (d) para la estimación del grado de aglomeración de las partículas (F<sub>ag</sub>).**

Síntesis	pH <sub>f</sub> (±0.1)	Especies en disolución	Producto de reacción	d <sub>MET</sub> (nm)	d <sub>v50</sub> (nm)	d (nm)	F <sub>ag</sub>
SHN1.0	3.5	$[(NH_2)_2COH]^+$	Circona cúbica de baja cristalinidad	-	259	-	-
SHN1.3	5.0	$[(NH_2)_2COH]^+$	Circona cúbica	8-10	818	8	102
SHN1.6	8.1	$[(NH_2)_2COH]^+$	Circona cúbica	6-7	1130	6	188
SHN2.2	8.2	$[(NH_2)_2COOH]^-$	Circona cúbica	-	526	9	58

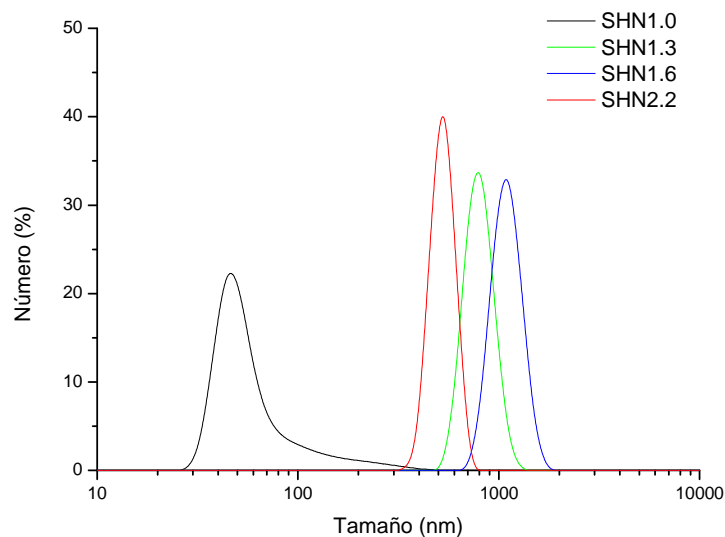
En el apartado III.1.1.2 se concluyó que la concentración frontera de urea necesaria para que las cadenas poliméricas comenzaran a nuclear era una concentración superior al 20% en exceso respecto a la concentración de cationes. La diferencia entre la obtener un sol o un polvo precipitado está en si se ha alcanzado el diámetro crítico o no. En la Figura III.59 se han representado las distribuciones del tamaño medio de partícula en volumen (a) y número (b) del sol SHN1.0 y de los polvos de las síntesis SHN1.3, SHN1.6 y SHN2.2. Como se observa en la figura, en el caso del sol ocurre lo mismo que en los cloruros, la distribución en volumen es bimodal, en el caso de las partículas son distribuciones monomodales, con un tamaño medio que excede la dimensión nano. En el sol se han formado sub-núcleos de aproximadamente 50 nm, que corresponde al tamaño medio (dn50) medido en la distribución según el número de partículas (Figura III.59), que no han alcanzado el diámetro crítico.

Por otra parte, las partículas obtenidas en las síntesis SHN1.3, SHN1.6 y SHN2.2 están formado aglomerados de 818, 1130 y 526 nm, respectivamente. Como se muestra en la Tabla III.24, al utilizar nitratos como precursores las nanopartículas obtenidas están muy aglomeradas, ya que los tamaños medios determinados tras la síntesis son superiores a los 500 nm. Sin embargo, en la síntesis a partir de cloruros (Tabla III.19) los tamaños medios de los aglomerados eran aproximadamente de 300

nm. Atendiendo al tamaño de partícula primario utilizado para medir el grado de aglomeración, las partículas presentan un factor en todos los casos superior a 58.



a)



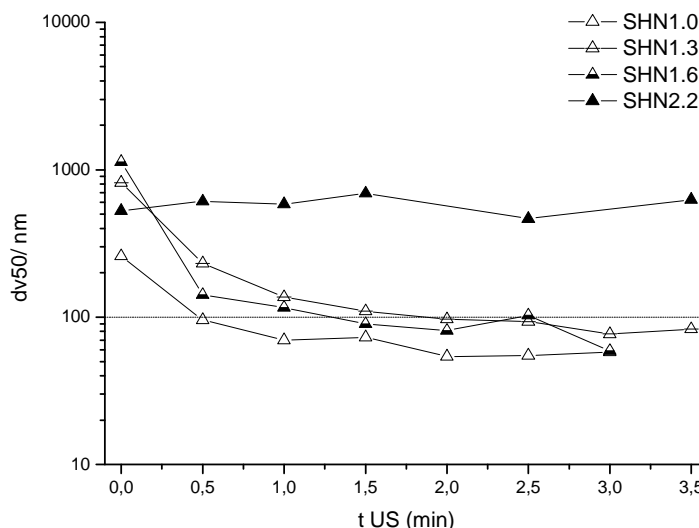
b)

**Figura III.59. Distribución del tamaño de partícula para el sol SHN1.0 y para las suspensiones de partículas SHN1.3, SHN1.6 y SHN2.2 en a) volumen y b) número.**

Cuando el producto de reacción son partículas que aparecen precipitadas en el fondo del reactor (SHN1.3, SHN1.6 y SHN2.2), se procedió a su suspensión y homogeneización mediante agitación mecánica. El tamaño de partícula determinado inmediatamente después de la síntesis se midió en una dilución 1:10, al igual que en la síntesis de los precursores clorados. Considerando que los rendimientos de estas síntesis

son superiores al 99%, el contenido en sólidos de las suspensiones preparadas para determinar el tamaño de partícula es de  $0.056 \text{ gL}^{-1}$ . En todos los casos, el tamaño medio de partícula se midió sin alterar el pH final alcanzado en la síntesis y se utilizó la agitación en orbital como medio de homogenización durante 30 min.

Para determinar el carácter de los agregados/ aglomerados de nanopartículas de circona obtenidos tras la síntesis se procedió a la determinación del tamaño medio de partícula en función del tiempo de ultrasonido. La preparación de la suspensión en el medio de post-reacción para las medidas realizadas se especifica en el pie de la Figura III.60.



**Figura III.60. Evolución del tamaño medio de partícula en función del tiempo de ultrasonido aplicado. El protocolo de preparación de las suspensiones fue: 1) Dilución 1:10 a  $C=0.056 \text{ g/L}$ , 2) US aplicada a la suspensión diluida, 3) 30 min de homogeneización en agitador magnético y, 4) Determinación de la distribución de tamaño de partícula; siendo  $C$  es el contenido en sólidos de la suspensión.**

Como se observa en la figura, el tamaño de partícula del sol disminuye de 259 a 58 nm para un tiempo de ultrasonido de 2 min. Las partículas SHN1.3 y SHN1.6 siguen la misma tendencia que el sol disminuyendo su tamaño de 818 y 1130 nm a 77 y 59 nm, respectivamente, para tiempos de ultrasonido de 3 min en ambos casos. Sin embargo, las partículas SHN2.2 permanecen en el rango de los 500-400 nm para cualquier tiempo de ultrasonido. Estos resultados, muestran el grado de agregación/ aglomeración de las partículas sintetizadas, que como se observa, tienen comportamientos diferentes. Los

aglomerados de las partículas SHN1.3 y SHN1.6 son débiles, mientras que las partículas de SHN2.2 están fuertemente agregadas. Al igual que ocurría en la síntesis a partir de cloruros, el exceso de urea puede llegar a fomentar la agregación de las partículas durante la síntesis.

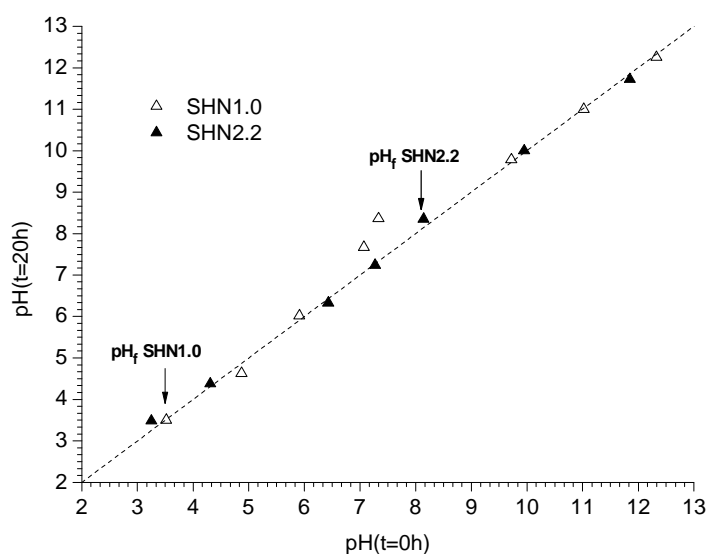
En consecuencia, puede decirse que las partículas procedentes de las síntesis SHN1.3 y SHN1.6 presentan aglomerados/agregados de elevado tamaño fácilmente dispersables hasta el rango nanométrico, si bien en ningún caso se ha alcanzado el tamaño primario. La Tabla III.25 muestra un resumen de las medidas realizadas, cuyo resultado en relación a la dispersabilidad de las suspensiones objeto de estudio (SHN1.3, SHN1.6 y SHN2.2) es que se ha conseguido reducir el factor de aglomeración de las partículas SHN1.3 y SHN1.6 a 10 en ambos casos. Por otro lado, también hay que destacar que excederse en el tiempo de aplicación del ultrasonido provoca, en algunos casos, la reaglomeración de las partículas por colisión o calentamiento del medio de suspensión.

**Tabla III.25. Resumen de la variación del tamaño del aglomerado,  $F_{ag}(t_{US=0})$ ,  $F_{ag}(t_{US \text{ óptimo}})$ , cuando se aplican ultrasonido durante el tiempo optimizado ( $t_{US \text{ óptimo}}$ ) para las suspensiones de partículas estudiadas en el medio de post- reacción.**

Síntesis	pH <sub>f</sub> (±0.1)	$F_{ag}(t_{US=0})$	$t_{US \text{ óptimo}}$ (min)	$d_{v50}(t_{US \text{ óptimo}})$ (nm)	$F_{ag}(t_{US \text{ óptimo}})$
SHN1.3	4.9	102	3	77	10
SHN1.6	8.0	188	3	59	10
SHN2.2	8.1	58	2.5	476	53

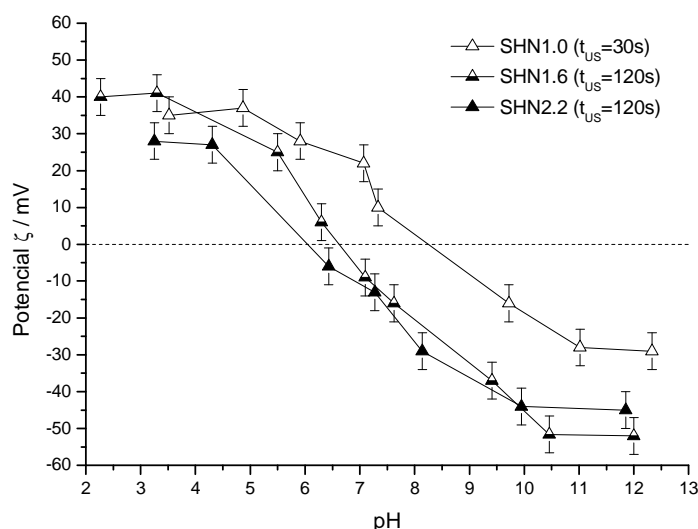
Los tiempos de ultrasonido óptimos para cada síntesis se utilizaron en el protocolo de preparación de las suspensiones para determinar su comportamiento superficial. Se midió la evolución del potencial zeta con el pH de las partículas de las síntesis SHN1.0, SHN1.3, SHN1.6 y SHN2.2. Los pasos del protocolo de preparación de las suspensiones se especifican en el pie de figura. En el gráfico de la Figura III.61 se muestra la variación del pH medido al aplicar el tiempo de ultrasonido óptimo y tras 20 h de homogeneización en suspensiones procedentes de las síntesis SHN2.2 y SHN1.0 diluidas 1:10 en KCl  $10^{-2}$  M. Como se observa en la gráfica, la variación de pH es prácticamente nula después de 20 h de agitación. La invariancia del pH durante el proceso de adecuación y estabilización de la superficie de los coloides en el medio de

suspensión indica que las reacciones superficiales, si las hubiera, tienen lugar inmediatamente después de la adición del ácido/base (HCl/KOH). El rápido ajuste del pH podría deberse a las reacciones de los hidróxidos superficiales (Figura III.47)<sup>[252]</sup>.



**Figura III.61.** Variación del pH del sol SHN1.0 y la suspensión SHN2.2 tras la aplicación de ultrasonido y 20 h de homogeneización. *El protocolo de preparación de las suspensiones fue: 1) US (tiempo óptimo) aplicado a una suspensión madre, 2) Dilución 1:10 a  $C=0.056\text{g/L}$ , 3) ajuste de pH (HCl/KOH), 4) US aplicada a la suspensión diluida, 5) Determinación del pH (0h), 6) 20 h de homogeneización en agitador magnético y, 7) Determinación del pH; siendo C es el contenido en sólidos de la suspensión.*

La evolución del potencial zeta en función del pH de los productos de las reacciones consideradas se muestra en la Figura III.62. En la figura se observa como el PIE se desplaza a pH básico cuanto menor es la cantidad de urea adicionada en la síntesis. El sol SHN1.0 tiene un PIE básico de 8.2, superior al PIE del  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  comercial, mientras que las suspensiones, SHN1.6 y SHN2.2 tienen un PIE cercano al reportado para el  $\text{ZrO}_2$ , pH 7 y pH 6.2, respectivamente.



**Figura III.62.** Evolución del potencial zeta de las partículas SHN1.0, SHN1.6 y SHN2.2 en función del pH. El protocolo de preparación de las suspensiones fue: 1) US (tiempo óptimo) aplicada a una suspensión madre, 2) Dilución 1:10 a  $C=0.056\text{g/L}$ , 3) ajuste de pH (HCl/KOH), 4) US aplicada a la suspensión diluida, 5) 20 h de homogeneización en agitador magnético y, 6) Determinación de potencial zeta; siendo  $C$  es el contenido en sólidos de la suspensión.

Los valores del PIE son congruentes con los datos obtenidos con XPS que verifican la presencia de una superficie mayoritariamente oxidica en las partículas SHN1.6 y SHN2.2 frente a las superficies fuertemente hidroxiladas de las partículas obtenidas a partir de cloruros (Figura III.51). El ligero desplazamiento del PIE hacia valores de pH básico, al igual que ocurría con los cloruros (Figura III.52, Tabla III.21), se debe a la presencia de urea en la superficie.

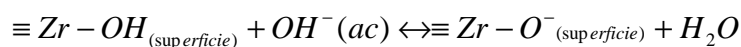
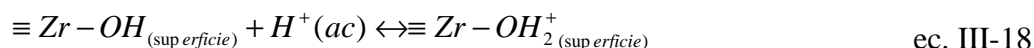
#### III.2.2.2.3 Optimización de la dispersión de las partículas SHN1.3 y SHN1.6

Con el objetivo de establecer las condiciones que permitan alcanzar el mayor grado de dispersión de las nanopartículas en el medio de síntesis se ha estudiado el diseño de distintos protocolos de estabilización de la superficie de las partículas. Las condiciones de dispersión se estudiaron en términos de mecanismo de estabilización, tipo y cantidad de dispersante, y tiempo de ultrasonido necesario para romper los aglomerados que forman las nanopartículas.

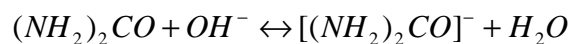
Es importante considerar que, la única especie que permanece en disolución y que puede actuar como tal es la urea. A modo de recordatorio, las reacciones entre la superficie y la urea en función del pH del medio de post- reacción son:



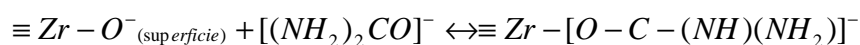
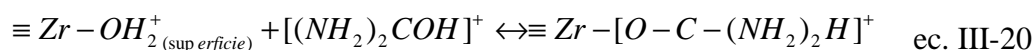
Activación de la superficie:



Activación de la urea:

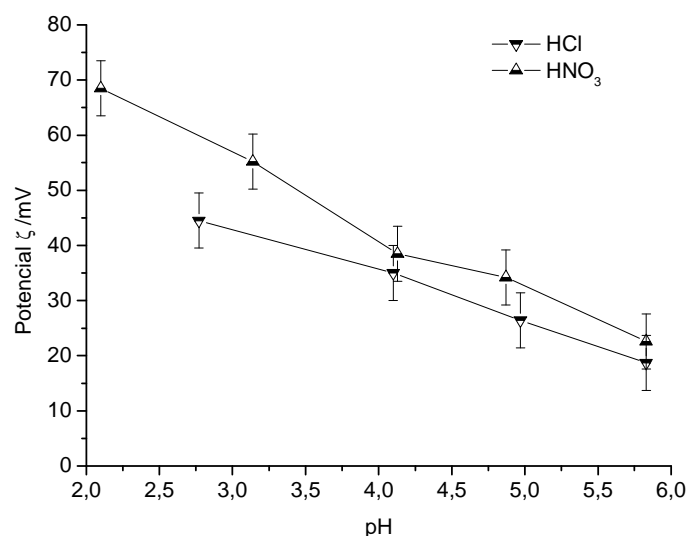


Reacción entre la superficie de la partícula y la urea:



Con objeto de fijar los parámetros determinantes de la máxima dispersión, el estudio más detallado del comportamiento de las partículas se realizó sobre la síntesis SHN1.6; por ser estas partículas las que tienen una superficie mayor y menos carbonatada/hidroxilada. Una vez acotados estos parámetros que permiten alcanzar las mejores condiciones de estabilidad, el estudio se trasladará al resto de las nanopartículas sintetizadas.

En primer lugar se realizó una selección del ácido utilizado para ajustar el pH en la rama ácida de la curva de potencial zeta. Para ello se caracterizó el comportamiento superficial las partículas procedentes de la síntesis SHN1.6 frente al pH, para la rama ácida de la curva de potencial zeta utilizando dos tipos de ácido: HCl y HNO<sub>3</sub>. El resultado es el que se muestra en la Figura III.63.



**Figura III.63.** Diferencia entre la evolución del potencial zeta de la suspensión SHN1.6 en el rango de pH ácidos ( $2 < \text{pH} < 6$ ), utilizando para modificar el pH dos ácidos diferentes HCl y  $\text{HNO}_3$ . En ambos casos se ha utilizado un protocolo de estabilización similar al de la Figura III.62.

Como se observa en la gráfica, la estabilidad que adquieren las nanopartículas es ligeramente superior cuando el ácido utilizado es  $\text{HNO}_3$ . La diferencia entre ambos radica en el anión adicionado. En ambos casos la carga y el tamaño del anión es similar. Sin embargo, la mayor estabilidad proporcionada por el  $\text{NO}_3^-$  puede deberse a que se trata de un anión polidentado que puede formar un complejo quelato con el metal altamente estable. Por lo tanto, se seleccionó como ácido el  $\text{HNO}_3$  para realizar los estudios de dispersión y conformado por EPD ya que, además de proporcionar un potencial zeta ligeramente superior, evitará la presencia de cloruros que podrían resultar perjudiciales durante el proceso de sinterización de las capas.

Para optimizar la cantidad de urea como dispersante en el medio de post-reacción se han estudiado distintos protocolos para su adición a la suspensión. En la Figura III.64 se muestra un esquema de cada uno de los protocolos de estabilización estudiados para la suspensión SHN1.6. En todos los casos las partículas sintetizadas se suspenden por agitación mecánica en las aguas madre. Alícuotas del producto de reacción se diluyen (1:10) en  $\text{KCl } 10^{-2} \text{ M}$ . Los protocolos fueron:

-Protocolo A, se añaden diferentes proporciones de Urea a alícuotas del producto de la reacción SHN1.6 (a pH 8.0) y se aplica ultrasonido durante 2-3 min (tiempo óptimo para la dispersión de las partículas SHN1.6 según la Figura III.60. El pH final de todas las suspensiones preparadas con este protocolo es pH 7.

-Protocolo B: tras la aplicación de ultrasonido se activa la urea mediante ajuste de pH, de tal forma que al igual que en el protocolo A, primero se adiciona la cantidad estimada de urea, y posteriormente se aplica ultrasonido a la suspensión. Sin embargo, mientras que en el protocolo A se realizaron las medidas de potencial zeta al pH alcanzado de forma natural tras las 20 h de homogeneización y estabilización (pH 7), en el protocolo B el pH se modificó hasta pH 5 con HNO<sub>3</sub>, tras el ultrasonido y el tiempo de homogeneización, con objeto de activar la urea anclada en la superficie de las partículas ( $[(\text{NH}_2)_2\text{COH}]^+$ ).

-Protocolo C: el pH de la suspensión se ajusta a pH 5 con HNO<sub>3</sub>, antes de aplicar ultrasonido. Inmediatamente después se adiciona la cantidad estimada de urea dejando que el sistema evolucione, durante un tiempo de estabilización y homogeneización de 20 h, antes de proceder a la medida del potencial zeta. En este caso, se observa que las suspensiones a las que se adiciona una cantidad de urea < 1% se mantienen a pH 5, mientras que las suspensiones a las que se añade una cantidad de urea > 1% evolucionan alcanzando pH 7.

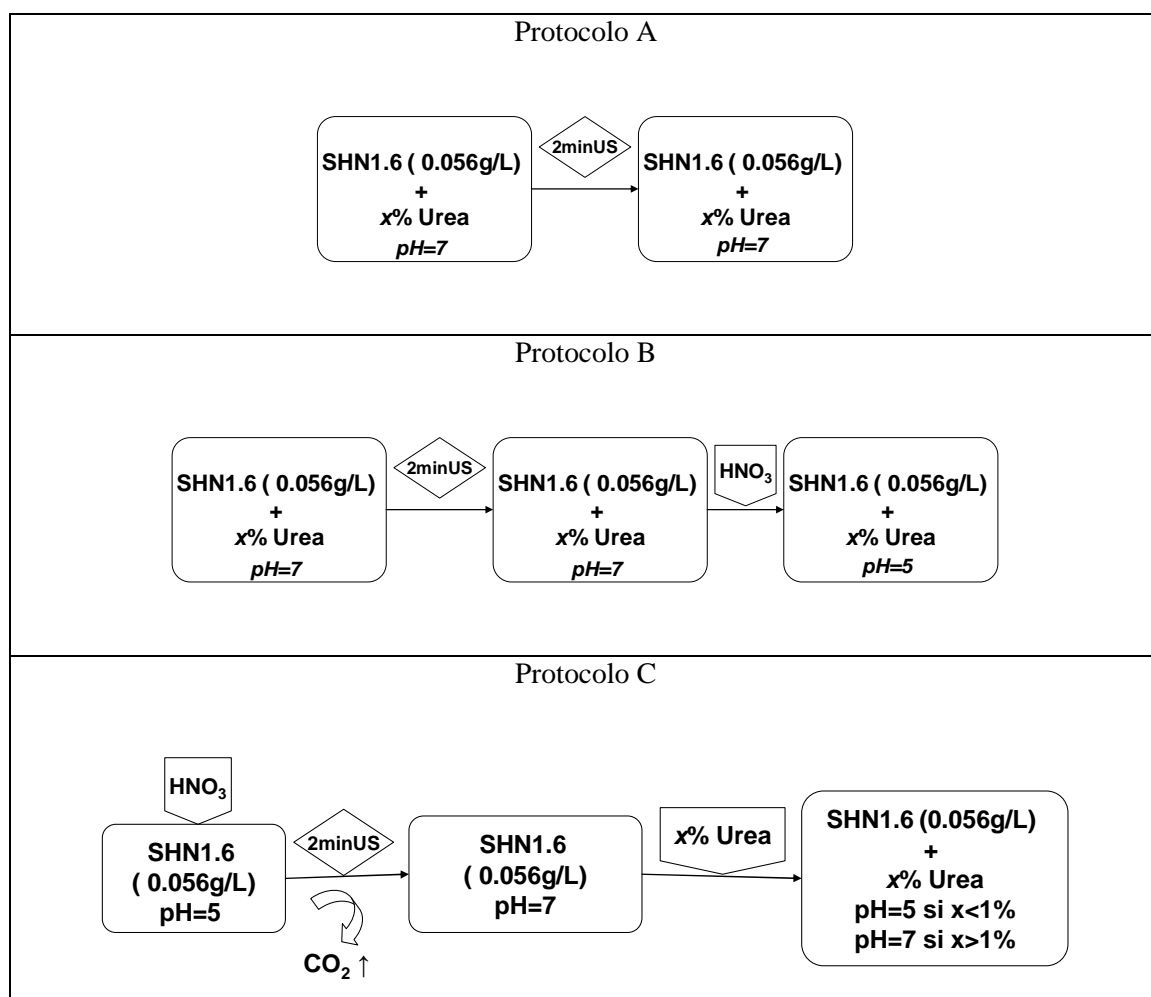
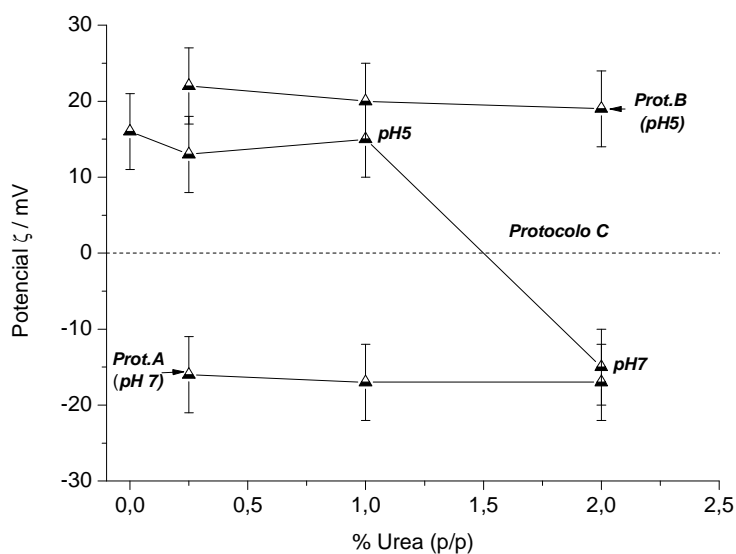


Figura III.64. Esquema de los protocolos de estabilización A, B y C.

En la Figura III.65 se muestra la evolución del potencial zeta frente al porcentaje de urea adicionado y aplicando 2-3 min de ultrasonido en el orden establecido por cada uno de los protocolos de estabilización diseñados.



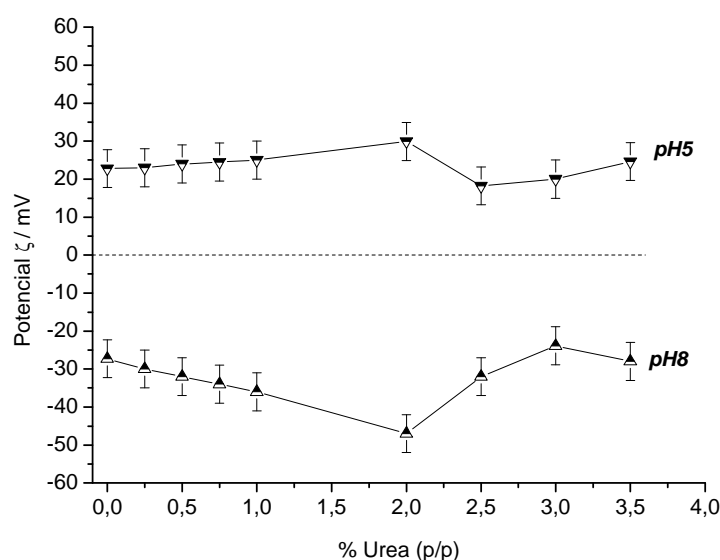
**Figura III.65. Evolución del potencial zeta frente a la adición de urea para los tres protocolos de estabilización estudiados: protocolo A, protocolo B y protocolo C.**

Tanto en el protocolo A como en el protocolo B se parte de la suspensión obtenida tras la síntesis, por lo que el balance de sitios ácidos (con defecto de carga) y sitios básicos (con exceso de carga) en las superficies de las partículas antes de adicionar urea es similar en ambos protocolos. Mientras que el cambio de pH en el protocolo B (pH 5) proporciona una activación de la urea adsorbida diferente a la del protocolo A (pH 7). El comportamiento de la urea adsorbida a diferente pH determina el comportamiento electrocinético de las partículas, tal y como muestra el potencial zeta de las suspensiones preparadas según estos protocolos. Las suspensiones medias a pH 7 (protocolo A) muestran un potencial zeta negativo, predominando la especie de la Figura III.52.b en superficie, mientras que en las suspensiones a pH 5, el potencial zeta es positivo, predominando en superficie las especies de la Figura III.52.a.

Por el contrario, el protocolo C favorece la activación superficial de las partículas al cambiar el pH de la suspensión antes de aplicar ultrasonido. La adsorción de urea varía frente al protocolo B, y por tanto la cantidad de urea adsorbida determina el pH final de la suspensión y su comportamiento electrocinético. En efecto para concentraciones de urea < 1%, parece que toda la urea adicionada se adsorbe en superficie, manteniéndose el pH en 5 y la superficie positiva (Figura III.52.a), mientras que para adiciones > 1% parte de la urea tampona el pH (pH 7) y las partículas presentan cargas negativas (Figura III.52.b).

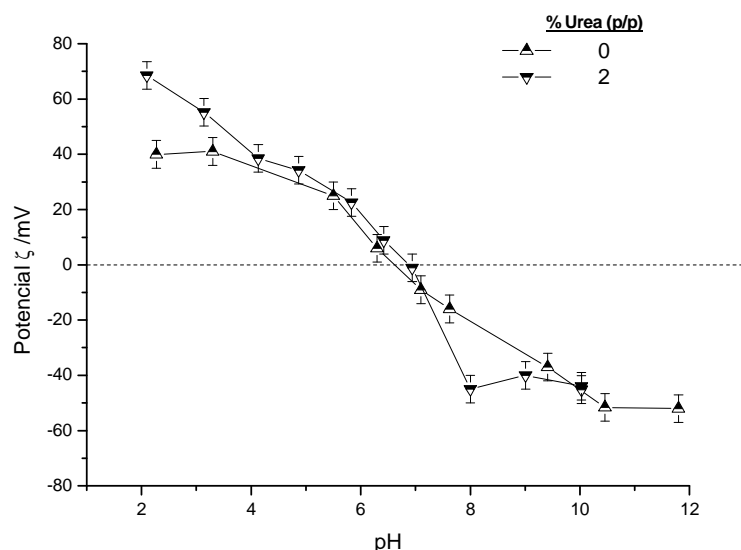
Seguendo el protocolo C de preparación de suspensiones se midió la curva de saturación a pH 5 y pH 8 (Figura III.66.a). Las suspensiones sin urea muestran un potencial zeta de + 23 mV a pH 5 y - 27 mV a pH 8, por lo que puede decirse que el balance de carga en superficie es similar en ambos casos. Es decir, se prepara la superficie de las partículas activando sitios susceptibles de reaccionar la urea. Tras el ultrasonido se activa la urea, bien en su forma ácida a pH 5 (Figura III.52.a), bien en su forma básica a pH 8 (Figura III.52.b). Las reacciones superficiales que tienen lugar son las descritas en las ec. III-18, ec. III-19 y ec. III-20, respectivamente. Como se observa en la gráfica, las suspensiones evolucionan de una forma similar respecto a la adición del dispersante.

La adición de urea hasta un 2% en peso produce un aumento del valor absoluto de potencial zeta a ambos valores de pH. En este punto se alcanza un máximo que coincide con la máxima adsorción de urea en superficie, propiciando un valor absoluto de potencial zeta de 30 mV para las suspensiones preparadas a pH 5, y 45 mV para las suspensiones preparadas a pH 8. Una adición de urea superior al 2% en peso provoca un descenso considerable del valor absoluto del potencial zeta, especialmente a pH 8. Esto podría indicar que a partir del 2% en peso la urea permanece disuelta en el medio de suspensión, como co-ión.

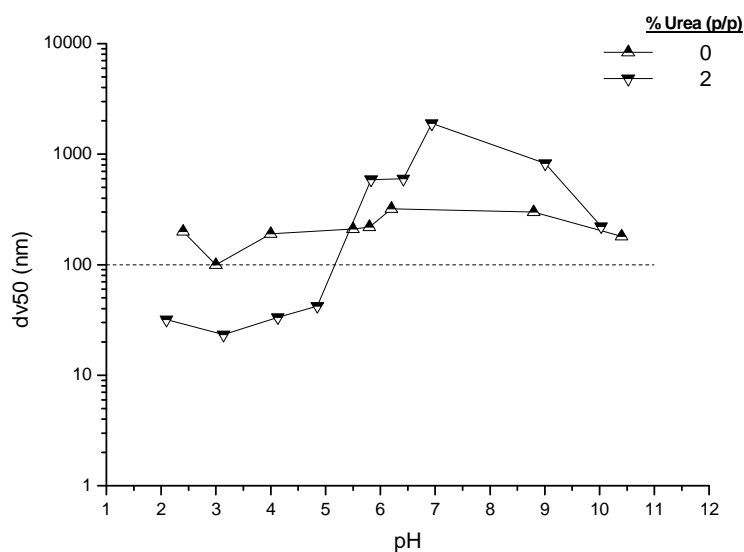


**Figura III.66. Evolución del potencial zeta frente a la adición de urea cuando se aplica el protocolo de estabilización C y posteriormente se ajusta el pH a 5 y a 8 .**

A la vista de estos resultados, la cantidad de urea necesaria para dispersar la suspensión de SHN1.6 según el protocolo C se sitúa en torno a un 2% en peso respecto de la concentración de polvo en el sistema. Sin embargo, es preciso determinar el rango de pH, donde la cantidad de urea adicionada alcance su máxima efectividad. A continuación se midió el potencial zeta y el tamaño medio de partícula en volumen (dv50) frente al pH para la suspensión obtenida tras la síntesis SHN1.6 aplicando el protocolo de dispersión C adicionando un 2% en peso de urea. En la Figura III.67 se comparan estos resultados con las medidas realizadas sin urea (Figura III.62).



a)



b)

**Figura III.67 Variación de a) el potencial zeta y b) el tamaño medio de partícula en función del pH de la suspensión SHN1.6 sin urea y estabilizada según el protocolo C con 2% en peso de urea.**

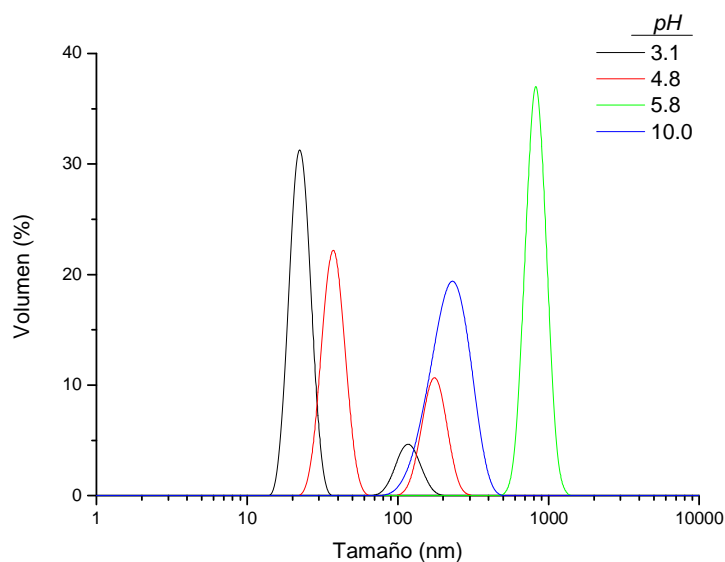
La evolución del potencial zeta de la suspensión a la que se ha adicionado urea es similar a la de la suspensión sin urea. En la figura se observa como la adsorción de urea desplaza levemente el PIE hacia pH básico,  $\text{pH} \sim 7$ , de forma similar a las suspensiones procedentes de las síntesis preparadas con un exceso de 120% molar de urea, SHC12.2 (Figura III.51) y SHN2.2 (Figura III.62). Por lo tanto, el desplazamiento del PIE al adicionar urea es una muestra de su adsorción efectiva sobre la superficie de las partículas de YSZ. La presencia de urea adsorbida en superficie es más evidente al determinar el potencial zeta en los tramos de  $\text{pH} < 4$  y  $\text{pH} > 8$ , donde el valor absoluto es mayor en el caso de las suspensiones a las que se adiciona el 2% en peso de urea.

En la gráfica se observa como los tamaños de partícula son menores a pH alejados del PIE. En concreto, los menores valores de tamaño medio de partícula se obtienen para  $2 > \text{pH} > 5/6$ . En ambas suspensiones, con y sin urea, la máxima dispersión se alcanza a pH 3. Sin embargo, valores de tamaño medio de partícula  $< 100$  nm sólo fueron registrados en las suspensiones en las que se adicionó urea, y posteriormente se activó a pH ácido ( $2 < \text{pH} < 5$ ). Concretamente, a pH 3, se obtienen partículas dispersas con un tamaño medio de 23 nm (dn50). Tiene especial relevancia destacar el hecho de que las medidas se realizaron tras un periodo de homogeneización de 20 h después de la aplicación del ultrasonido. Esto demuestra que las superficies de las nanopartículas de YSZ están en equilibrio con el medio que les rodea y la suspensión de nanopartículas es estable.

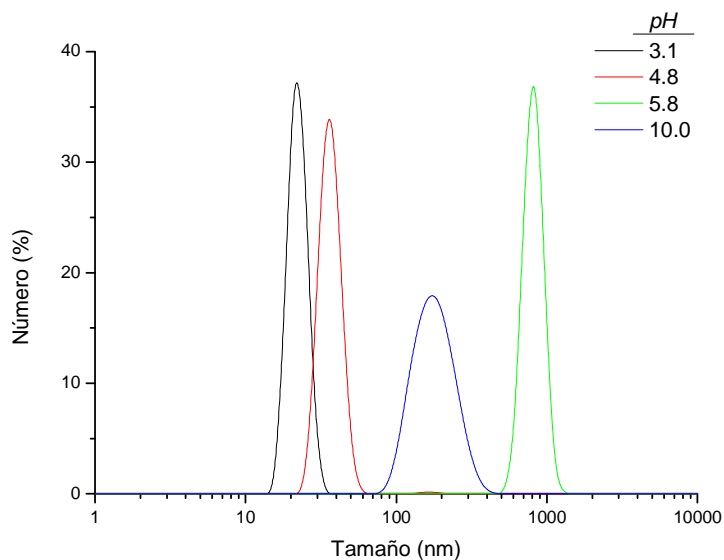
En la Figura III.68 se muestran las distribuciones de tamaño de partícula en número y volumen de las suspensiones con urea a pH 3.1, 4.8, 5.8 y 10. Estas gráficas muestran como en el caso de pH 5.8, cerca del PIE, las partículas están aglomeradas, con un tamaño medio de  $\sim 800$  nm. A pH 10 el tamaño medio de aglomerado desciende por debajo de 200 nm. En ambos casos las distribuciones en número y volumen coinciden, corroborando que tras 20 h de homogeneización las nanopartículas están totalmente aglomeradas. Sin embargo, las distribuciones a pH 3.1 y pH 4.8 muestran que existe un fracción mínima (menor en el caso de pH 3.1) de nanopartículas formando aglomerados de tamaño  $> 100$  nm, mientras la mayor fracción de partículas están en el rango de los nanómetros. Los agregados/aglomerados nanométricos presentan tamaños medios en número de 23 nm (dn50) a pH 3.1 y 40 nm (dn50) a pH 4.8. En comparación



con los tamaños medidos tras un tiempo de homogeneización no superior a 30 min (Tabla III.25 y Figura III.60), la dispersión por adición de un 2% en peso de urea, utilizando el protocolo C, disminuye el factor de aglomeración a  $F_{ag}=4$  a pH 3.1 y  $F_{ag}=7$  a pH 4.8 tras 20 h de homogeneización.



a)



b)

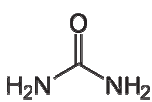
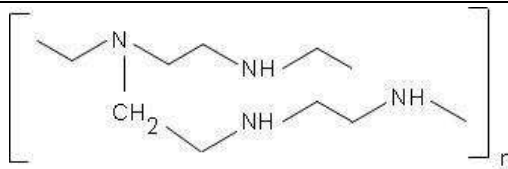
**Figura III.68 Distribuciones de tamaño de partícula a) en volumen y b) en número de la síntesis SHN1.6 con adición de 2% en peso de urea al medio de post reacción.**

Por otro lado, debido a los problemas de estabilidad de la fase cúbica relacionados con la lixiviación del itrio, la urea proporciona un estrecho rango de

trabajo, ( $4 < \text{pH} < \text{PIE}$ ) ya que, como se ha indicado a lo largo de todo el capítulo, para mantener la estabilidad de la fase cúbica no se puede trabajar a  $\text{pH} < 4$ .

En este sentido se ha considerado el uso de otro dispersante, la Polietilenimina (PEI). Ambos dispersantes, Urea y PEI, actúan de forma efectiva como polielectrolitos catiónicos<sup>[253, 254]</sup>. La Tabla III.26 muestran las estructuras de ambos polímeros, junto al rango de pH en el que son efectivas sus estructuras protonadas.

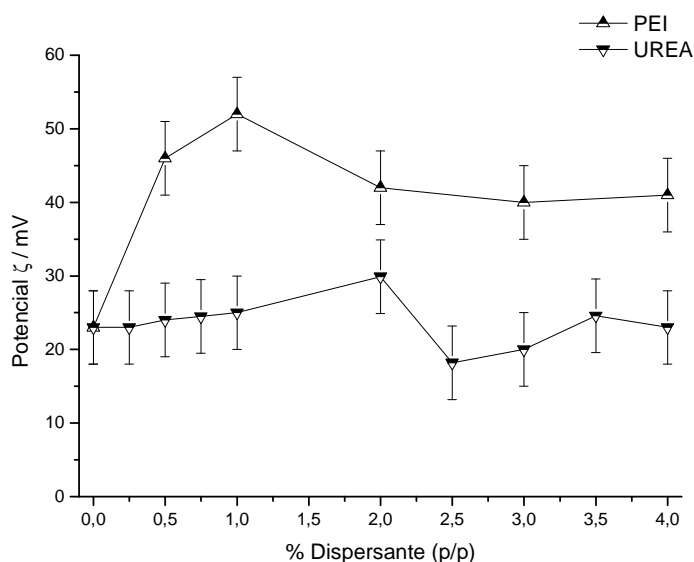
**Tabla III.26. Estructuras de los dispersantes seleccionados.**

	UREA	PEI
<b>Fórmula estructural</b>		
<b>Fórmula semidesarrollada</b>	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$(-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-)_x[-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2-]_y$
<b>Estructura protonada</b>	$[(\text{NH}_2)_2\text{COH}]^+$ $2 < \text{pH} < 6$	$(\text{N}^+\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_x[-\text{N}^+\text{H}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{H}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2-]_y$ $2 < \text{pH} < 12$

La urea es una amida y su protonación sólo tiene lugar en condiciones ácidas ( $2 < \text{pH} < 6$ ). La acidez de esta molécula se explica en base a la estabilidad que alcanza al delocalizar la carga positiva entre los átomos de oxígeno y de nitrógeno a través del doble enlace.<sup>[255]</sup>

La PEI es un polímero orgánico ampliamente utilizado en biotecnología<sup>[256]</sup>. Estructuralmente la PEI es el polímero orgánico de mayor carga positiva que existe debido a que, cada dos átomos de carbono hay un nitrógeno de tipo amino secundario susceptible de ser protonado. La estructura química de la PEI protonada se muestra en la Tabla III.26. La PEI mantiene la capacidad de conservar esa estructura incluso a pH básico. Esta propiedad molecular de tampón a cualquier pH le confiere a la PEI su eficiencia dispersiva.

En la Figura III.69 se muestran la curva de potencial zeta de la PEI, en comparación a la de la urea (Figura III.66), en función de la cantidad de dispersante adicionado para las partículas procedentes de la síntesis SHN1.6, en suspensiones preparadas según el protocolo C a pH 5.



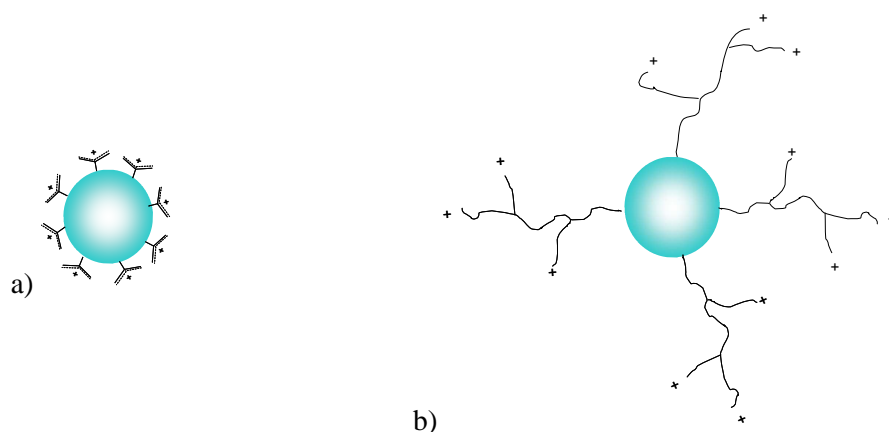
**Figura III.69.** Variación del potencial zeta de las partículas sintetizadas en la síntesis SHN1.6 frente al porcentaje en peso de dispersante adicionado según el protocolo C.

Como puede observarse, la evolución del potencial zeta frente a la cantidad de polielectrolito adicionada es diferente en ambos casos. La suspensión sin aditivos muestra un valor de potencial zeta de +23 mV. La adición de PEI produce un aumento del potencial zeta, lo que indica que se produce una adsorción efectiva de dispersante sobre la superficie de la partícula, y que la PEI contribuye a incrementar la estabilidad electrostática del sistema. El máximo valor de potencial zeta, +52 mV, se alcanza adicionando 1% en peso de PEI. A partir de esta concentración el potencial zeta empieza a disminuir para luego mantenerse constante con mayores adiciones de PEI. Este comportamiento indica que cantidades de dispersante mayores del 1% en peso no originan cambios en la estabilidad de la superficie, por el contrario el PEI permanece libre en el medio actuando como co-ión.

A la vista de los resultados, la componente electrostática de la estabilidad proporcionada por la PEI es mucho mayor que la proporcionada por la urea. Mientras que con la PEI se alcanza la máxima estabilidad (+52 mV) con una concentración relativamente baja de aditivo teniendo en cuenta la elevada superficie específica de estos polvos, 1% en peso, con la urea es necesario añadir al menos un 2% en peso para conseguir un potencial zeta cercano a +30 mV.

La forma y valor absoluto del potencial zeta en la curva de saturación superficial a pH 5, que muestra la figura para las suspensiones SHN1.6, refleja los grados de eficiencia dispersiva de los aditivos seleccionados. La capacidad de estabilización de

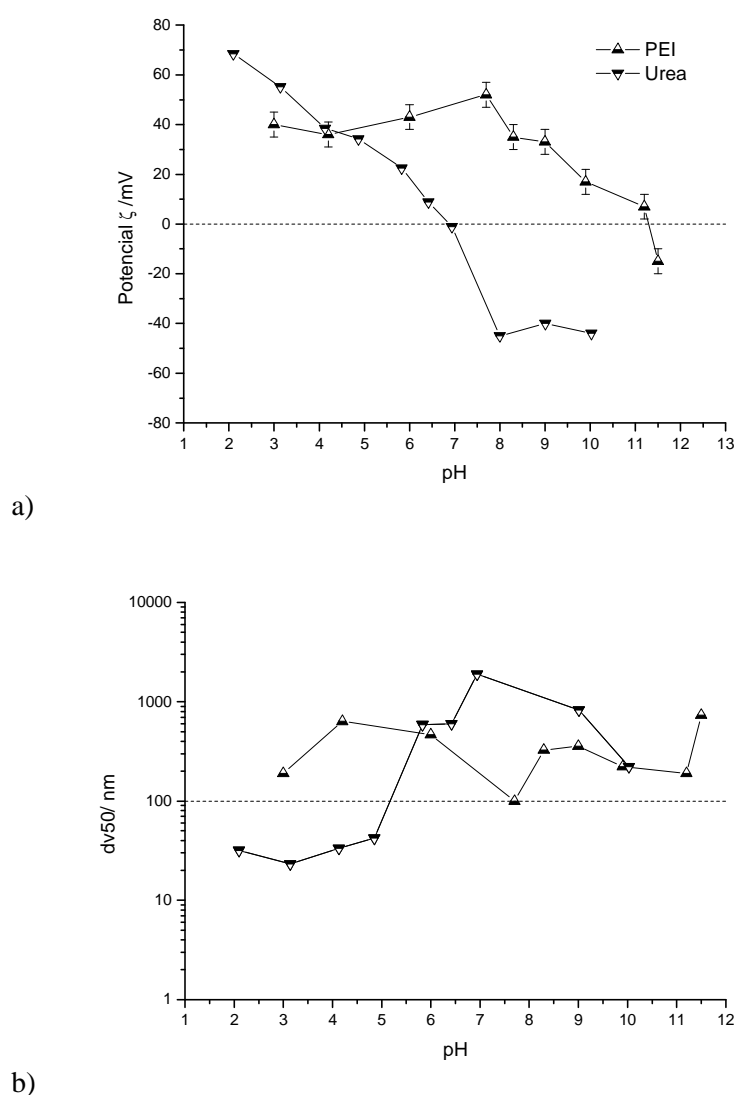
estos dispersantes es función de su estructura, peso molecular y capacidad de protonación al pH considerado. Como se ha comentado, el protocolo C de preparación de las suspensiones ensayadas permite igualar las condiciones superficiales de las partículas. De esta manera, a pH 5 las partículas SHN1.6 en ausencia de dispersante, tienen un potencial zeta próximo a +20 mV. A este pH la urea protonada adsorbida en superficie (aproximadamente 2% en peso) no contribuye de forma efectiva a elevar la componente electrostática del mecanismo de dispersión. Por ello, el mecanismo de defloculación proporcionado por la urea puede asemejarse a una estructura tipo “cake” de máxima adsorción y mínima componente electrostática (Figura III.70.a). Mientras que, la adsorción de una pequeña cantidad de PEI (aproximadamente 1% en peso) aumenta la capacidad de repulsión electrostática entre partículas alcanzándose valores de potencial zeta superiores a los +50 mV. Así pues, puede concluirse que la longitud de la cadena y la elevada capacidad de protonación a pH 5 de la PEI de alto peso molecular, limita su capacidad de adsorción en superficie, adoptando como conformación más estable la conformación extendida de las cadenas. Por lo tanto, el sistema de defloculación en este caso se puede asemejar al esquema de tipo “brush” de mínima adsorción y máxima componente electrostática (Figura III.70.b). En este tipo de defloculación el origen de la componente estérica está fuertemente relacionado con la componente electrostática, y ambas contribuyen de forma coherente al desarrollo de potenciales de interacción fuertemente repulsivos, que permiten hablar de estado de máxima dispersión <sup>[257]</sup>.



**Figura III.70. Representación esquemática de las diferencias de adsorción de los dispersantes sobre las superficies de las partículas sintetizadas: a) Urea y b) PEI.**

A la vista de estos resultados, y considerando que la cantidad óptima de PEI para dispersar las partículas SHN1.6 se sitúa en torno al 1% en peso respecto a la cantidad de polvo, a continuación se midió el potencial zeta frente al pH de la suspensión preparada con 1% peso de PEI y 2-3 min de ultrasonido según el protocolo C.

En la gráfica de la Figura III.71 se muestra, en comparación a la curva de la Figura III.67, la evolución del potencial zeta con el pH y el tamaño de partícula de la suspensión defloculada con 1% en peso de PEI, comparada con los datos obtenidos para la suspensión con 2% en peso de urea



**Figura III.71. Variación de a) el potencial zeta y b) el tamaño medio de partícula en función del pH del medio de la suspensión de partículas SHN1.6 en ausencia de dispersante y para la adición de 1% en peso de PEI según el protocolo C.**

El desplazamiento del punto isoelectrico hacia valores más altos de pH, 11.3, cuando se adiciona un 1% de PEI es característico de la adsorción de moléculas catiónicas sobre la superficie de partículas anfóteras <sup>[171]</sup>. En este caso, el desplazamiento del punto isoelectrico hacia pH básico proporciona un intervalo de trabajo en el que las partículas son estables, con potenciales zeta > +40 mV, que permite asegurar la estabilidad de la estructura cúbica de la solución sólida YSZ. Esta zona de estabilidad abarca:  $3 < \text{pH} < 8$ . Sin embargo, los tamaños medios de partícula obtenidos cuando se adiciona este dispersante son superiores a 100 nm.

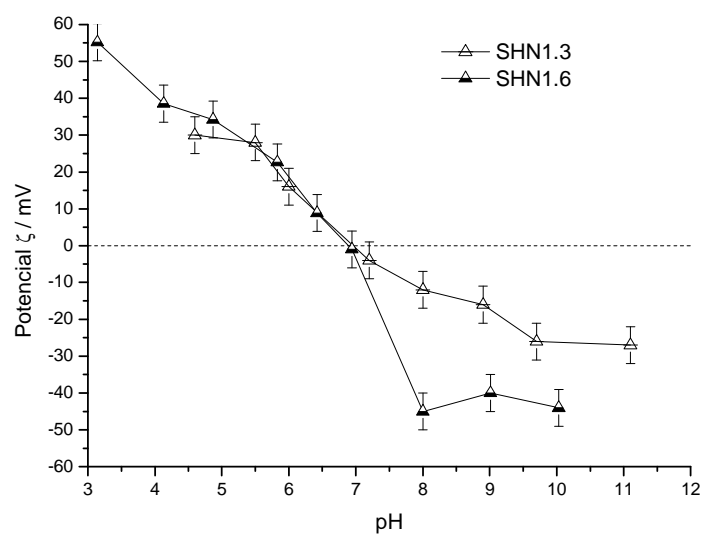
Para determinar las diferencias entre las partículas sintetizadas, se va a llevar a cabo un estudio en base a su comportamiento dispersivo cuando se someten al mismo protocolo de defloculación con los dos dispersantes utilizados, urea y PEI.

A continuación se procederá al estudio comparativo de la suspensión SHN1.3 con la suspensión SHN1.6, cuya dispersión ha sido previamente estudiada y optimizada. En este estudio hay que tener en cuenta que, la optimización de los parámetros involucrados en la síntesis, en concreto, el porcentaje molar de urea añadido como precursor, dio lugar a distintas suspensiones de YSZ con diferente pH final, cantidades variables de carbonatos en superficie y diferentes porcentajes de fracción hidroxídica/oxídica superficial en el polvo recién sintetizado. Las partículas en suspensión proceden de las síntesis hidrotermales con nitratos, las cuales se realizaron con un 30 y un 60% de urea en exceso, respectivamente. Por lo que, al ser la hidrólisis de la urea un proceso limitado, la cantidad de urea libre en el medio de post-reacción es mayor en la síntesis SHN1.6. Por otro lado, los dos polvos poseen superficies específicas aparentes similares,  $\sim 130\text{-}140 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (Tabla III.24); sin embargo, el estudio de las propiedades morfológicas tras la calcinación de los polvos a  $300^\circ\text{C}$ , muestra que las partículas obtenidas a partir de la síntesis SHN1.6 son partículas con una estructura porosa y una superficie real cercana a  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Además los estudios de XPS muestran que la superficie de las partículas SHN1.3 está parcialmente carbonatada.

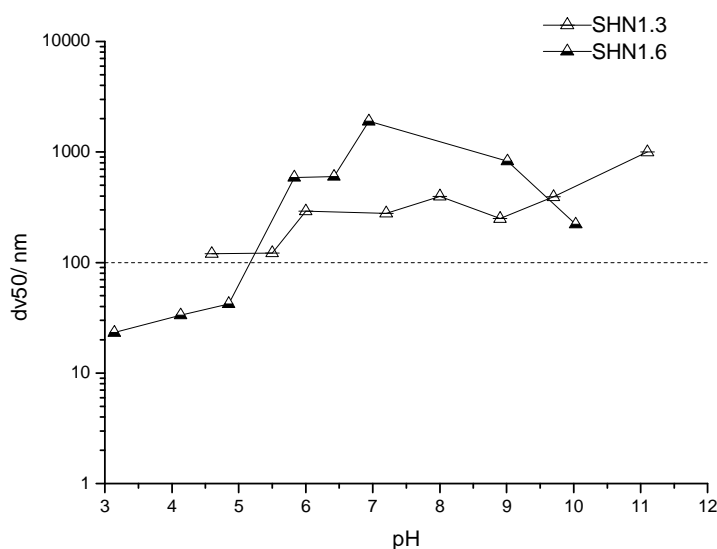
Las diferencias superficiales de estas partículas hacen que las cantidades optimas de estabilización determinadas para las partículas SHN1.6, no sean necesariamente parámetros óptimos de estabilización de la suspensión SHN1.3. Por lo que el estudio de estabilización de las partículas SHN1.3 se hizo con el propósito de comparar el comportamiento superficial de las partículas, y el efecto de dispersantes de diferente naturaleza en la estabilidad de superficies tan dispares.

Para proceder con el estudio, en primer lugar se midió el potencial zeta y el tamaño medio de partícula frente al pH para la suspensión procedente de la síntesis SHN1.3 utilizando urea y PEI, mediante el protocolo de dispersión C. Las cantidades de dispersante adicionado en cada caso son las mismas que se establecieron como óptimas en las partículas de la síntesis SHN1.6.

En la Figura III.72.a se recogen las curvas de potencial zeta frente al pH para las suspensiones de partículas SHN1.3 y SHN1.6 dispersadas aplicando el protocolo C con urea. Hay que tener en cuenta que debido a los problemas de estabilidad de la fase cúbica relacionados con la lixiviación del itrio, no se puede trabajar a pH inferior a 4. Como se observa en la Figura III.72.a, la cantidad de urea adicionada proporciona un PIE  $\sim 7$  para ambos polvos. Además, los valores de potencial zeta con la urea comienzan a disminuir en la zona de estabilidad de la YSZ para las partículas SHN1.3, es decir, a partir de pH 5 los potenciales zeta son  $\leq +30\text{mV}$ ; mientras que para las partículas SHN1.6 los potenciales zeta medidos son  $> +30\text{ mV}$ . Este efecto es más evidente en la rama básica, donde los potenciales zeta de la SHN1.3 son menores en todo el rango a los de la SHN1.6. La diferencia en la componente electrostática, que determina la estabilidad de ambos polvos, repercute en los tamaños medidos (Figura III.72.b). Los tamaños medios de las partículas SHN1.3 son siempre  $> 100\text{nm}$ . Este efecto podría estar relacionado con las cantidades totales de urea que hay en el medio de post reacción, que en el caso de la SHN1.6 es mucho mayor que en la SHN1.3; concluyendo de este estudio que debería optimizarse la cantidad de urea adicionada como dispersante en la síntesis SHN1.3.



a)



b)

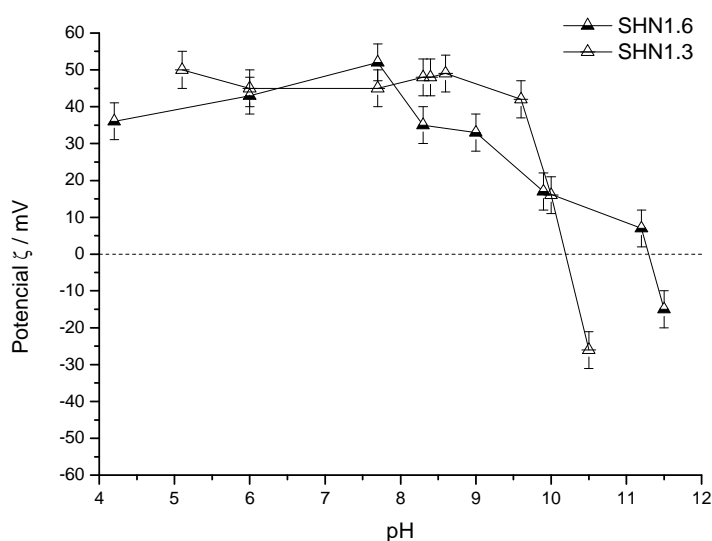
**Figura III.72. Variación de a) potencial zeta y b) tamaño medio de partícula frente al pH para las suspensiones SHN1.3 y SHN1.6 estabilizadas en ambos casos con el protocolo C con 2% de urea en peso.**

Los resultados obtenidos al adicionar 1% en peso de PEI a la suspensión SHN1.3 se comparan con los obtenidos en la dispersión de la SHN1.6 en la Figura III.73.a. Como se observa en la figura el desplazamiento del punto isoeléctrico hacia valores de pH básicos es mayor para la suspensión de partículas procedentes de la síntesis SHN1.6 (PIE a pH 11.3) que para las que proceden de la síntesis SHN1.3 (10.2). Cuando la dispersión de SHN1.3 se realiza con PEI se observa un aumento en valor absoluto del potencial zeta fuera del rango de pH donde la YSZ es inestable. Los

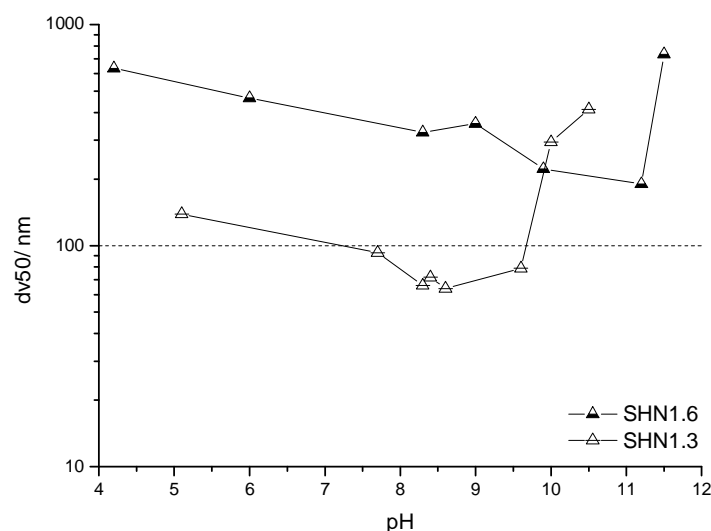


potenciales zeta en el intervalo  $5 \geq \text{pH} \leq 9.5$  adquieren valores  $\geq +40\text{mV}$  con tamaños medios de partícula en torno a 70 - 80nm (Figura III.73.b). Mientras, la suspensión SHN1.6, muestra un potencial zeta decreciente desde pH 8, acompañado de tamaños alejados del rango nanométrico ( $200 \text{ nm} < \text{dv}50 < 400 \text{ nm}$  en la Figura III.73.b).

La diferencia en el desplazamiento del PIE se debe a la diferencia superficial que existe entre ambas partículas. A la vista de los resultados, el mayor desplazamiento del punto isoeléctrico para las partículas SHN1.6 indicaría que hay mayor cantidad de PEI adsorbida en superficie, sin embargo el potencial zeta es menor en prácticamente todo el rango de pH. La longitud de la cadena polimérica de la PEI es incompatible con la accidentada superficie de las partículas SHN1.6, debido a que se trata de una cadena larga y poco flexible. Este efecto no se observó en la dispersión con urea porque posiblemente, al tratarse de una molécula pequeña y flexible puede acceder a cualquier punto de la superficie. Por lo que la PEI parece un dispersante más adecuado para las partículas obtenidas en la síntesis SHN1.3, mientras que la urea proporciona mayor estabilidad a las partículas obtenidas en la síntesis SHN1.6.



a)



b)

**Figura III.73. Variación de a) el potencial zeta y b) el tamaño medio de partícula en función del pH del medio de las suspensiones SHN1.6 y SHN1.3 cuando se utiliza 1% de PEI según el protocolo C.**

En la Figura III.36 se muestran las distribuciones de tamaño de partícula en volumen y número de las suspensiones SHN1.3 a las que se ha adicionado 1% en peso de PEI a pH 5.1, 7.7, 8.6 y 10.5. Las gráficas muestran como para el rango  $7 < \text{pH} < 9.5$  la fracción de partículas nanométricas tras 20 h de homogeneización es mayoritaria en número, aunque no en volumen. Mientras que en el PIE (pH 10.5) del sistema hay aglomerados de nanopartículas de aproximadamente 400 nm ( $\text{dn}50=\text{dv}50$ ). Entorno a pH 8 se alcanza la máxima dispersión del sistema, con un tamaño medio de 64 nm en número y volumen ( $\text{dn}50=\text{dv}50$ ). En relación al tamaño de partícula primario de la síntesis SHN1.3 (Tabla III.24) el factor de aglomeración tras las 20 h de homogeneización de las nanopartículas es de  $F_{\text{ag}} = 8$ .

### **III.2.3 Partículas de circona estabilizada con itria obtenidas por síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas**

Para llevar a cabo este estudio se han seleccionado las síntesis que se muestran en la Tabla III.27. En todos los casos las síntesis han alcanzado un pH al final  $> 4$  para evitar la lixiviación del catión  $\text{Y}^{3+}$ , tienen un rendimiento cuantitativo y la fase mayoritaria obtenida es la fase cúbica. En todos los casos la estequiometría de la itria en

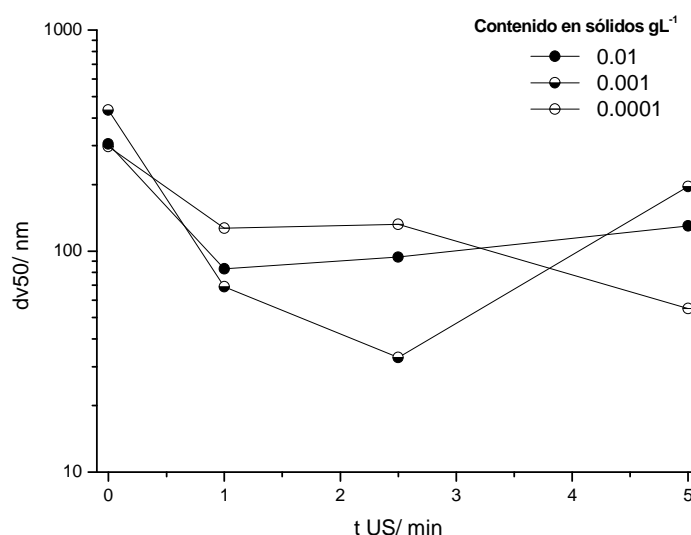
las partículas está por debajo de la formulado en la disolución precursora,  $\sim 7\%$  mol. También se ha seleccionado la síntesis con mayor concentración de precursores (SHSup-C2.2  $10^{-2}$ ), cuyo resultado (mostrado en la tabla) refleja que es la síntesis realizada bajo las condiciones más desfavorables. Esta síntesis tiene un rendimiento del 95.4% y se detectan por Raman las fases cúbica, tetragonal y monoclinica, al tener un defecto la partícula en su estequiometría del 3% mol en relación a la estequiometría de la disolución precursora (8% mol), por tener un pH final  $< 4$ .

**Tabla III.27. Características de las síntesis seleccionadas: pH de las partículas recogidas en el filtro del reactor, rendimiento, fases cristalográficas determinadas por difracción de Rayos X y espectroscopía Raman y porcentaje molar de  $Y_2O_3$  calculado a partir del Y disuelto en las aguas de desecho.**

Síntesis	pH <sub>filtro</sub> ( $\pm 0.1$ )	$\eta$ (%)	Fases cristalográficas	( $ZrO_2$ ) <sub>0.92-x</sub> ( $Y_2O_3$ ) <sub>x</sub> x(%mol)
SHSup-REF	4.8	100	c, m	7.0
SHSup-T380	4.8	100	c, m	7.3
SHSup-P35	6.6	100	c, m	6.7
SHSup-tr90	7.3	100	c, m	7.3
SHSup-C2.2 $10^{-2}$	3.4	95.4	c, t, m	5.6

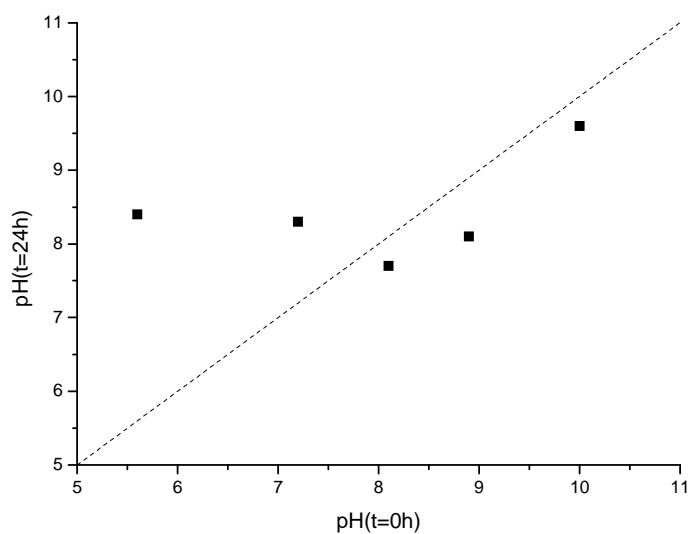
En primer lugar, para proceder a la determinación del tamaño medio de partícula y el grado de dispersión de las partículas suspendidas en el medio de post-reacción, se ha realizado un estudio para establecer un contenido en sólidos de medida óptimo, que proporcione una medida de tamaño de partícula estable según la técnica DDL. Para ello, se han preparado suspensiones con contenidos en sólidos de  $10^{-4}$  a  $10^{-2}$  gL<sup>-1</sup> con las partículas procedentes de la síntesis SHSup- C2.2  $10^{-2}$  (el caso más desfavorable) en el medio de post-reacción y se han sometido a diferentes tiempos de ultrasonido (US). La Figura III.74 muestra el tamaño medio de partícula de las medidas realizadas. Como se observa en la figura, la evolución del tamaño medio de partícula frente al tiempo de ultrasonido es estable para contenidos en sólidos de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  gL<sup>-1</sup>. El tamaño medio de partícula disminuye con el tiempo de ultrasonido, hasta que llega a un mínimo a partir del cual las partículas se reaglomeran y el tamaño de partícula comienza a aumentar. En concreto, la suspensión con contenido en sólidos 0.01 gL<sup>-1</sup> alcanza el mínimo,  $dv_{50} = 80$  nm, mientras que a 0.001 gL<sup>-1</sup> llega a dispersarse en agregados de 30 nm para tiempos de ultrasonido entre 1-2.5 min. A la vista de los resultados se puede decir que

las partículas obtenidas por síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas son fácilmente dispersables hasta alcanzar el rango nanométrico, ya que tras la síntesis forman aglomerados blandos de ~300 nm dispersables a agregados de 30 nm utilizando ultrasonido. Las suspensiones de partículas SHSup se medirán a dilución  $0.001 \text{ gL}^{-1}$  y se aplicará un tiempo de ultrasonido de 2.5 min.

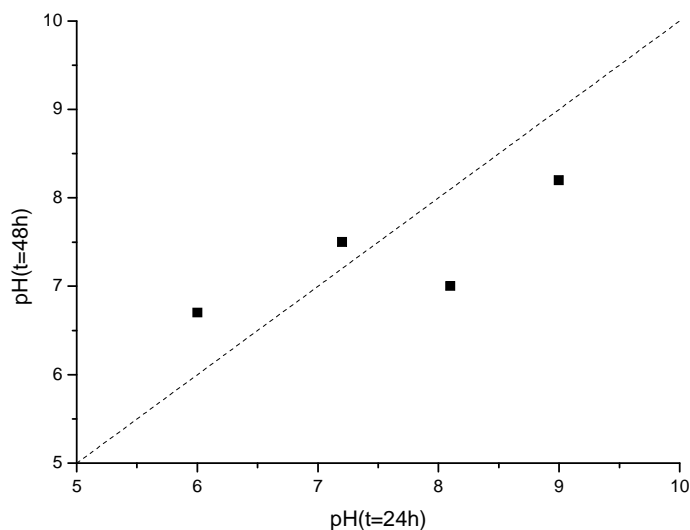


**Figura III.74. Variación del tamaño medio de partícula frente al tiempo de ultrasonido aplicado para distintas concentraciones en sólidos de la suspensión SHSup- C2.2  $10^{-2}$**

En la Figura III.75 se muestra la variación del pH de la suspensión SHSup- C2.2  $10^{-2}$ , tras 24h de estabilización y tras 48h (se ajusta de nuevo el pH tras 24h de estabilización (t=24) y se vuelven a dejar 24h de estabilización (t=48h)).



a)



b)

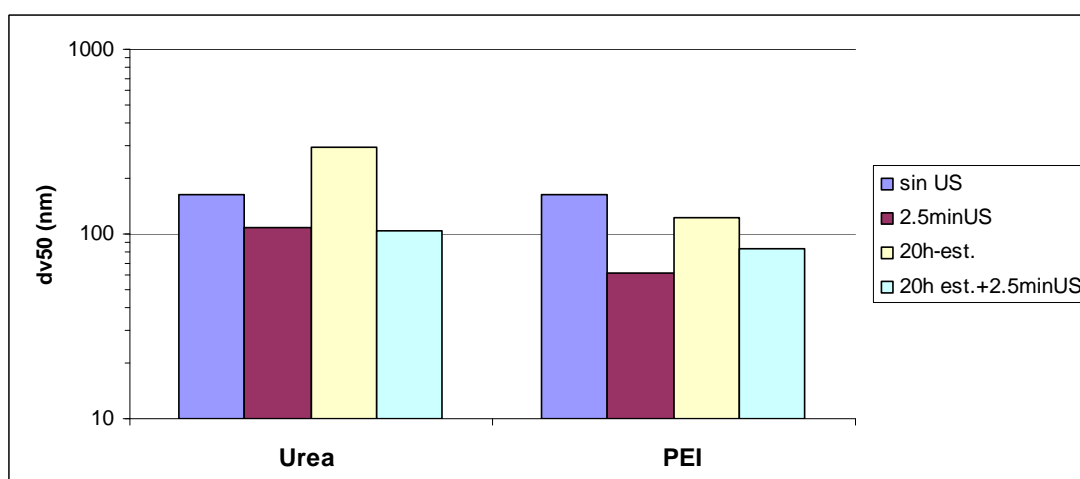
**Figura III.75. Variación del pH de la suspensión a) 24h y b) a las 48h después de haber sido ajustado nuevamente el pH 24h antes.**

Como se observa en la figura, la evolución de la superficie es mayor durante las primeras 24 h de estabilización, con una clara tendencia hacia el PIE del sistema. Este hecho, pone de manifiesto el carácter oxidico y la reactividad de la superficie de estas partículas con el medio (ec. I-10). Además, se observa que la evolución de la superficie es mayor a pH entre 6 y 8 que cuando el pH inicial del medio es  $> 8$ . Por tanto, la etapa de activación de la superficie debe hacerse en este rango de pH.

El estudio de dispersión de las nanopartículas de YSZ obtenidas por síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas se hizo aplicando el mismo protocolo de

dispersión optimizado para las partículas obtenidas por síntesis hidrotermal SHN1.6 en condiciones suaves. A efecto comparativo, en base a los resultados obtenidos en el epígrafe anterior se añadió como dispersantes 1% de PEI y 2% de urea al medio de post-reacción de la síntesis SHSup- C2.2  $10^{-2}$ . En la Figura III.76 se muestra la evolución del tamaño de partícula en las distintas etapas que forman parte del protocolo C: inmediatamente después de ajustar el pH a 5 con  $\text{HNO}_3$ , después de aplicar 2.5 min de ultrasonido, tras 20 h de estabilización y por último, después de volver a aplicar ultrasonido cuando se añade 1% de dispersante. En ambos casos se observa que el menor tamaño de partícula se alcanza después de aplicar el ultrasonido. En general, se observa que los tamaños obtenidos cuando se utiliza PEI son menores que cuando se utiliza urea. Por lo que se ha seleccionado la PEI como dispersante en las medidas de estabilidad de las suspensiones de nanopartículas obtenidas en condiciones supercríticas.

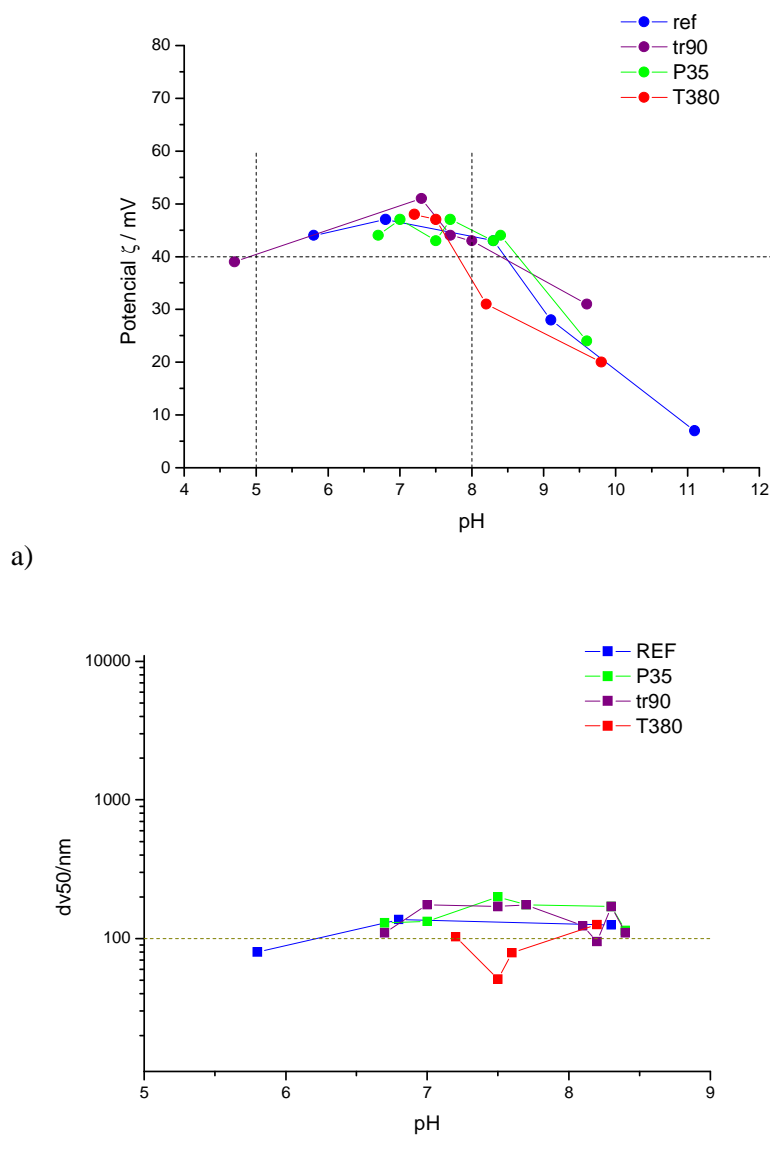
En estos ensayos el tamaño medio de partícula se medirá tras 20h de estabilización, desde la aplicación de ultrasonido durante 2.5 min. De esta forma, a pesar de que el tamaño de partícula es mayor, como muestra la gráfica, al medir tras 20h de homogeneización, aseguramos la estabilidad y el equilibrio del sistema.



**Figura III.76. Variación del tamaño medio de partícula a) frente al porcentaje en peso de de dispersante y b) en las distintas etapas del protocolo de dispersión C para cada uno de los dispersantes utilizados.**

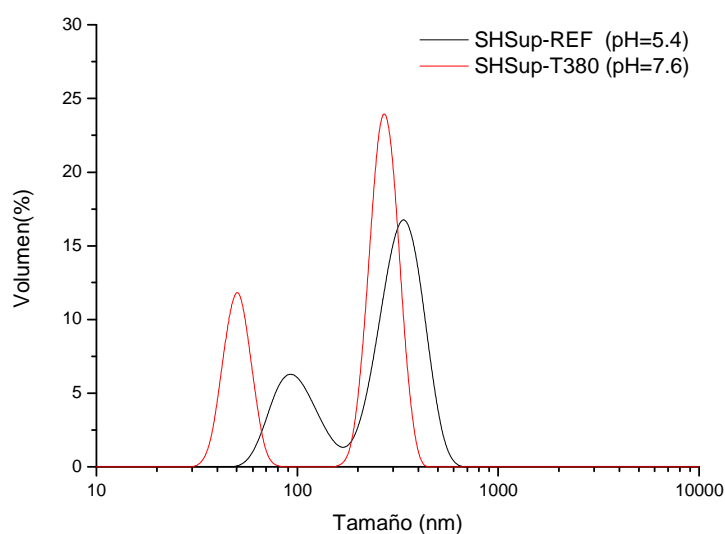
En base al estudio realizado con la suspensión SHSup-C2.2  $10^{-2}$  se procedió a la estabilización de las síntesis seleccionadas por sus buenos resultados en cuanto al tipo de partícula obtenido. La Figura III.77.a muestra las medidas de potencial zeta de las

suspensiones de partículas obtenidas tras las síntesis SHSup-REF, SHSup-P35, SHSup-T380y SHSup-tr90, cuyas características se resumen en la Tabla III.27. Las curvas de potencial zeta siguen misma tendencia observada en las Figura III.73.a para las síntesis SHN1.3 y SHN1.6. De igual forma que en casos anteriores, el rango de mayor estabilidad electrostática en este caso se encuentra en  $5 < \text{pH} < 8$ . En este rango de pH, las medidas de tamaño de partícula, que se muestran en la Figura III.77.b, presentan un tamaño medio de 100-200 nm ( $\text{dv}50=\text{dn}50$ ) tras 20 h de homogeneización. Solo en casos puntuales se alcanza el rango nanométrico, a pH 5.4 en el caso de la síntesis SHSup-REF, y a pH 7.6 en la síntesis SHSup-T380.

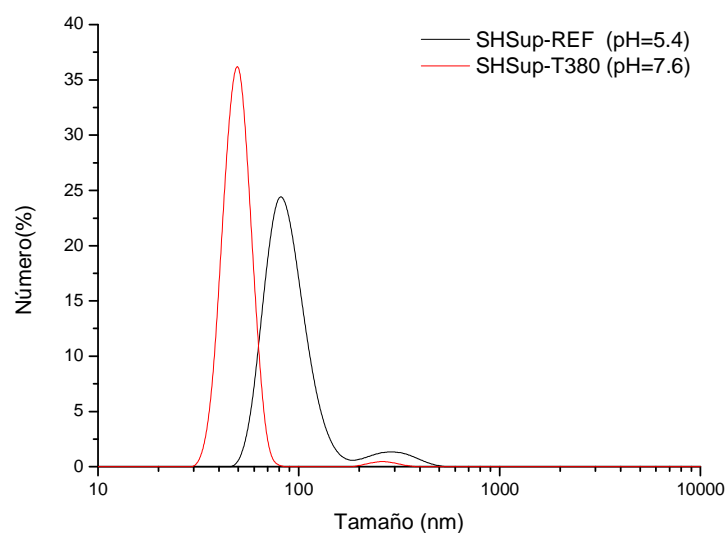


**Figura III.77.** Variación de a) el potencial zeta y b) el tamaño medio de partícula para las suspensiones SHSup-REF, SHSup-P35, SHSup-tr90 y SHSup-T380.

La distribución de tamaños de partícula en volumen y número se muestran en las graficas de la Figura III.42. En la distribución de tamaño en número puede comprobarse como la mayor parte de las partículas nanométricas se encuentran formado aglomerados de 88 nm (SHSup-REF) y 50 nm (SHSup-T380), quedando solo una pequeña fracción de partículas sin dispersar ( $< 5\%$ ) formando aglomerados de  $\sim 300$  nm.



a)



b)

**Figura III.78. Distribuciones de tamaño de partícula a) en volumen y b) en número de las síntesis SHSup-REF y SHSup-T380 con adición de 1% en peso de PEI al medio de post-reacción.**



En resumen, las partículas obtenidas en condiciones supercríticas forman también aglomerados blandos, dispersables por aplicación de ultrasonido. El tamaño de agregado/aglomerado mínimo medido en la síntesis SHSup-C2.2 10<sup>-2</sup>, es 30<sup>[14]</sup> nm, menor que el tamaño de agregado/aglomerado que muestra la micrografía de MEB de estas partículas en la Figura III.38. Si consideramos un tamaño primario de ~ 10 nm, se alcanzaría un factor de aglomeración  $F_{ag}=3$  solo por aplicación de 2.5 min de ultrasonido. Al haberse realizado este estudio sobre la síntesis con mayor concentración de precursores (SHSup- C2.2 10<sup>-2</sup>), podemos decir que el tamaño de agregado fruto de las síntesis estudiadas es  $\leq 30$  nm.

Por otro lado, el estudio de estabilización y dispersión de las partículas obtenidas en las síntesis SHSup-REF, SHSup-P35, SHSup-T380y SHSup-tr90, ha puesto de manifiesto que se trata de nanopartículas difíciles de estabilizar en suspensión durante largos periodos de tiempo. En efecto, en suspensiones con potenciales zeta superiores a 40 mV, sólo se han alcanzado tamaños nanométricos tras 20 h de homogeneización en casos puntuales; y en todos los casos con tamaños medios superiores al tamaño máximo de agregado (30 nm). Las partículas obtenidas en condiciones supercríticas tienen superficies libres de orgánico y mayoritariamente oxídicas, en función de las condiciones de elevada presión y temperatura a la que tiene lugar la síntesis, por lo que en contacto con un medio polar, como el agua, se hidratan y reaccionan en función del pH. En efecto, las reacciones ácido/base superficiales (ec. I.10) hacen variar el pH del medio durante el tiempo de estabilización, y con él la estabilidad del sistema. En consecuencia, puede decirse que la urea no solo actúa como catalizador de la reacción de síntesis en condiciones suaves, sino que favorece la dispersión de las partículas nanométricas; permitiendo mantener suspensiones estables durante al menos 20 h.

### **III.2.4 Dispersión y estabilidad de las nanopartículas de YSZ obtenidas en condiciones hidrotemales**

En los apartados anteriores se ha determinado las condiciones de estabilidad de nanopartículas de YSZ obtenidas bajo diferentes condiciones de síntesis. La Tabla III.28 recoge el tamaño primario de partícula medido por MET, el tamaño de agregado/aglomerado medido en suspensión tras la dispersión en el medio de post-reacción por aplicación de ultrasonido,  $dv_{50}$  para  $t_{US}$  óptimo, y tras la estabilización del

sistema por adición/optimización de dispersantes como la urea o la PEI al medio de post-reacción,  $dv_{50}$  para  $t_{20h}$ .

**Tabla III.28. Resumen de la variación del tamaño de aglomerado, tras la síntesis:  $F_{ag}(t_{US=0})$ , tras la aplicación de ultrasonido:  $F_{ag}(t_{US \text{ óptimo}})$  y tras 20 h de homogeneización:  $F_{ag}(t_{20h})$ .**

Síntesis	pH	$d_{MET}$	$F_{ag}^{(i)}$ ( $t_{US=0}$ )	$dv_{50}(nm)$ ( $t_{US \text{ óptimo}}$ )	$F_{ag}$ ( $t_{US \text{ óptimo}}$ )	Aditivo (% en peso)	$dv_{50}(nm)$ ( $t_{20h}$ )	$F_{ag}$ ( $t_{20h}$ )
<b>SHC11.0</b>	3.3	5	60	55	10	0.5% urea	24	5
<b>SNC12.2</b>	9.7	10	30	75	7	-	-	-
<b>SHN1.3</b>	4.9	8	102	77	10	1% PEI	64	8
<b>SHN1.6</b>	8.0	6	188	59	10	2% urea	23	4
<b>SHN2.2</b>	8.2	-	58 <sup>(ii)</sup>	476	53	-	-	-
<b>SHSup-REF</b>	4.8	10	-	-	-	1% PEI	88	9
<b>SHSup-T380</b>	4.8	10	-	-	-	1% PEI	50	5

<sup>(i)</sup>Se ha utilizado el  $d_{MET}$  en el cálculo del factor de aglomeración (Tabla III.19, Tabla III.24 y Tabla III.25).

<sup>(ii)</sup>Se ha utilizado el  $d_{BET}$  del polvo calcinado a 300°C (Tabla III.22)

Como se ha concluido en el apartado anterior, las partículas de YSZ sinterizadas en condiciones suaves tienen menor tamaño primario en general que las partículas obtenidas en condiciones supercríticas. Sin embargo, las partículas sintetizadas por encima del punto crítico del agua se comportan en suspensión como verdaderos óxidos, mientras que las partículas obtenidas en condiciones suaves presentan en superficie especies secundarias derivadas de los productos de reacción: urea, carbonatos y oxi-hidróxidos superficiales. Estas especies gobiernan el comportamiento superficial de las nanopartículas.

Tras la síntesis, las nanopartículas SHC11.0, SHN1.3 y SHN1.6 aparecen sedimentadas/ precipitadas en el fondo del reactor formando aglomerados de tamaño submicrónico, fácilmente dispersables por aplicación de ultrasonidos, hasta tamaños de aglomerado/agregado nanométricos, alcanzando factores de aglomeración próximos a 10. La adición de dispersantes adecuados a su morfología superficial permite reducir el factor de aglomeración a 4, 5 y 8, para las síntesis SHN1.3, SHNC11.0 y SHN1.6, respectivamente. La optimización del proceso de estabilización de las suspensiones

SHCl1.0 y SHN1.6, llevado a cabo en esta memoria, nos permite precisar que el tamaño de agregado en estas síntesis oscila entre 20-25 nm.

La caracterización superficial del polvo seco y el estudio del comportamiento superficial del polvo en suspensión, obtenido en condiciones subcríticas por adición de urea como pseudo-catalizador de la reacción de hidrólisis de los precursores, han puesto de manifiesto las diferentes propiedades de las nanopartículas obtenidas. La cantidad de urea adicionada a la mezcla precursora y el tipo de precursor utilizado son piezas clave en la morfología de las nanopartículas sintetizadas.

El tipo de precursor utilizado no solo afecta a la velocidad de reacción y el tamaño de partícula, sino que también determina la naturaleza superficial, y por tanto afecta a la dispersión y estabilización de las suspensiones en el medio de post-reacción. A partir de ambos precursores se obtienen partículas de elevada cristalinidad con un orden estructural similar en superficie, que en función de los análisis realizados por XPS, corresponden a la fase cúbica. Sin embargo, ambos precursores conducen a la formación de carbonatos y oxi-hidroxidos superficiales, que cubren en mayor medida las partículas obtenidas a partir de cloruros.

Por otra parte, la cantidad de urea adicionada a priori en la síntesis repercute en la morfología estructural, y superficial, de las nanopartículas obtenidas, así como en su estado de agregación/aglomeración. La urea, tras la síntesis, permanece anclada a la superficie de la partícula y gobierna su comportamiento coloidal.

En la síntesis a partir de nitratos, en la que el rendimiento de la reacción de síntesis es del 100%, se ha podido comprobar que el excedente de la hidrólisis (de la urea) limita la reacción de policondensación, favoreciendo la formación de un elevado número de núcleos a la vez que fomenta la dispersión del sistema, y por tanto propicia la germinación de partículas de pequeño tamaño. Es el caso de la síntesis SHN1.6.

Un exceso de urea fomenta su papel complejante tras el fin de la policondensación, y aumenta el tamaño de agregado final. Es el caso de la síntesis SHN2.2, verificado en el caso de los cloruros por la síntesis SHCl2.2. Al contrario, un defecto de urea reduce su papel limitador de la reacción de policondensación favoreciendo la formación de núcleos, y por tanto partículas, de mayor tamaño.

### III.3 Procesamiento de películas de YSZ obtenidas por Deposición Electroforética

El objetivo de este último apartado es verificar la viabilidad del método de ensamblaje electroconducido de una película delgada a partir de las nanopartículas, obtenidas por síntesis hidrotermal, estabilizadas y dispersas en el propio medio de post-reacción. El trabajo expuesto en este epígrafe contribuye al estudio y la exploración de la sinergia en la preparación de películas delgadas de los métodos electroconducidos (deposición electroforética y/o electrolítica) y los procesos de síntesis por vía húmeda (por ejemplo, precipitación inducida<sup>[258]</sup> y/o sol-gel<sup>[259]</sup>). Los escasos trabajos que se encuentran en la bibliografía relacionando la deposición electroforética (EPD) y la síntesis hidrotermal, utilizan la EPD como técnica de semillado para inducir, a priori<sup>[260]</sup> o durante la síntesis, la nucleación y el crecimiento controlado de diferentes materiales ( $\text{TiO}_2$ <sup>[261]</sup>, motmorillonita<sup>[262]</sup>, silicatos de itrio<sup>[260]</sup>,  $\text{CeO}_2$ <sup>[263]</sup>, PZT<sup>[264]</sup> y zeolita<sup>[265, 266]</sup>). Sin embargo, en este trabajo se ha estudiado el ensamblaje de nanopartículas, ya formadas en condiciones hidrotermales, en películas delgadas con objeto de alcanzar el mayor grado posible de orden y empaquetamiento durante el conformado.

En el apartado anterior se han determinado las condiciones de estabilidad de nanopartículas obtenidas bajo diferentes condiciones de síntesis (Tabla III.28). En base a los resultados obtenidos se han seleccionado las partículas procedentes de las síntesis SHN1.3 y SHN1.6, por ser las nanopartículas sintéticas de menor tamaño primario, libres de cloruros que puedan interferir en la posterior sinterización del recubrimiento. Las características morfológicas de las partículas SHN1.3 nos permitirán obtener por EPD películas densas, susceptibles de ser utilizadas como electrolitos sólidos en Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC). Mientras que las películas preparadas con las partículas SHN1.6, nos permitirán verificar la procesabilidad de las partículas obtenidas por síntesis hidrotermal en condiciones suaves. Así, podremos comparar la EPD de dos partículas singulares y evaluar el potencial uso de estas partículas en el conformado mediante electroforesis<sup>[55]</sup> de ánodos en SOFC.

### III.3.1 Estudio de la dispersión en agua de las partículas de síntesis a partir de nitratos por EPD

Para el estudio del conformado por EPD de películas delgadas se han preparado suspensiones SHN1.3 y SHN1.6 siguiendo el protocolo de dispersión C que tiene las siguientes etapas:

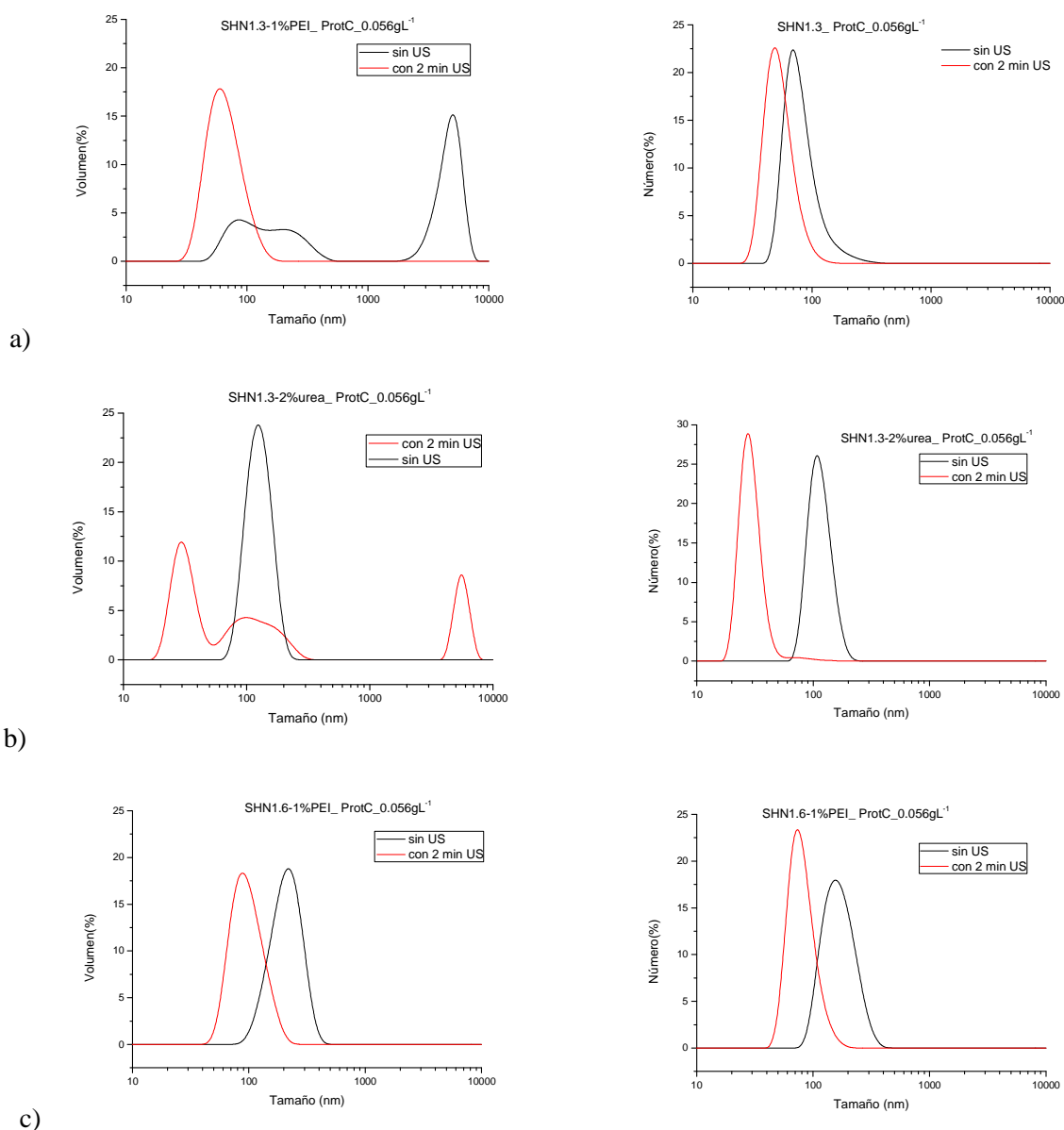
- 1) Suspensión SHN1.3 a pH 5 y/o SHN1.6 a pH 8,
- 2) Ajuste del pH de la suspensión a pH 5 con  $\text{HNO}_3$
- 3) 2 min de US
- 4) Adición del dispersante (1% en peso de PEI o 2% en peso de Urea)
- 5) 20 h Homogeneización en orbital

El uso de dos dispersantes PEI y urea permitirá comparar el ensamblaje de ambas partículas en las condiciones óptimas de dispersión establecidas en esta memoria para cada sistema. De igual forma se podrá evaluar si el peso molecular (tamaño) del aditivo es un parámetro determinante en el proceso de ensamblaje. En este sentido, se han preparado suspensiones de SHN1.3 y SHN1.6 a pH 5 adicionando 1% en peso de PEI y 2% en peso de urea. A este pH se asegura la estabilidad química de la fase cúbica de la circonita en suspensiones de partículas cargadas positivamente para su deposición en el cátodo.

A pH 5 se consideraron suspensiones preparadas de la misma forma que para determinar la dispersión y la estabilidad de las partículas (ver epígrafe III.2.2.2.2), según el protocolo de dispersión C a dilución 1:10 ( $C = 0.056 \text{ gL}^{-1}$ ). A esta concentración sólo las partículas de la suspensión SHN1.6 estabilizada con 2% en peso de urea se mantienen en el rango nanométrico tras 20 h de estabilización (Figura III.67). Mientras que las demás suspensiones consideradas tienen tamaños de partícula medios  $> 100 \text{ nm}$  (Figura III.68). Por este motivo se consideró la aplicación de un segundo tratamiento de ultrasonido para mejorar la dispersión de estas suspensiones.

Las gráficas de la Figura III.79 muestran las distribuciones de tamaño de partícula en número y volumen, de estas suspensiones: SHN1.3 con 1% de PEI y 2% de urea, y SHN1.6 con 1% de PEI. En ellas se comprueba que, en general, la aplicación de ultrasonido reduce el tamaño medio de partícula. Tras el segundo tratamiento de ultrasonido, el tamaño medio en volumen y en número, es prácticamente el mismo en

todos los casos salvo para la SHN1.3 dispersada con urea, en la que la fracción de finos es mayoritaria. Los tamaños medios en volumen tras aplicar el ultrasonido son: 64 nm ( $dn_{50} = 59$  nm) para la SHN1.3 dispersa con PEI, 73 nm ( $dn_{50} = 28$  nm) para la SHN1.3 dispersa con urea y 80 nm ( $dn_{50} = 79$  nm) para la SHN1.6 dispersa con PEI.



**Figura III.79. Distribuciones del tamaño de partícula en volumen y en número para las suspensiones SHN1.3 a) con 1% de PEI, b) con 2 % de urea y c) SHN1.6 con 1% de PEI**

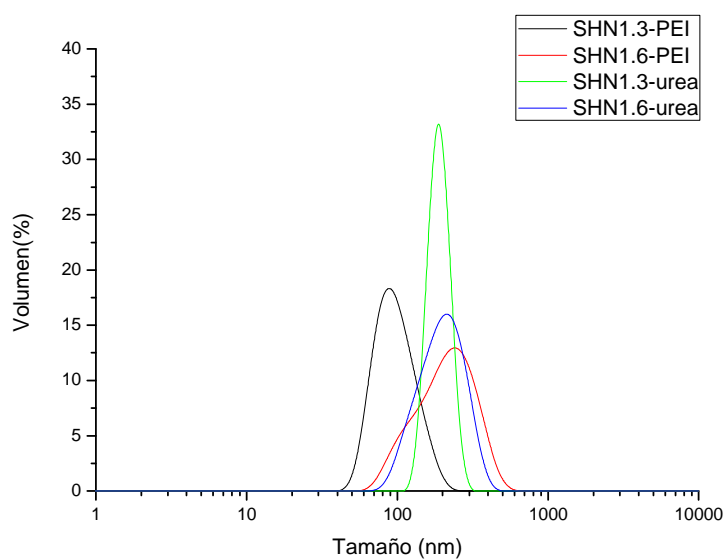
En primer lugar hay que tener en cuenta que la electroforesis se llevó a cabo en cada caso a partir de la suspensión obtenida tras la síntesis, es decir, se depositaron partículas suspendidas en el medio de post-reacción, y por tanto la suspensión de partida

tuvo una concentración de  $0.56 \text{ gL}^{-1}$ , y una concentración iónica considerablemente alta. Por lo que se realizó a prior un estudio sobre dos nuevas variables, en función de lo descrito hasta ahora:

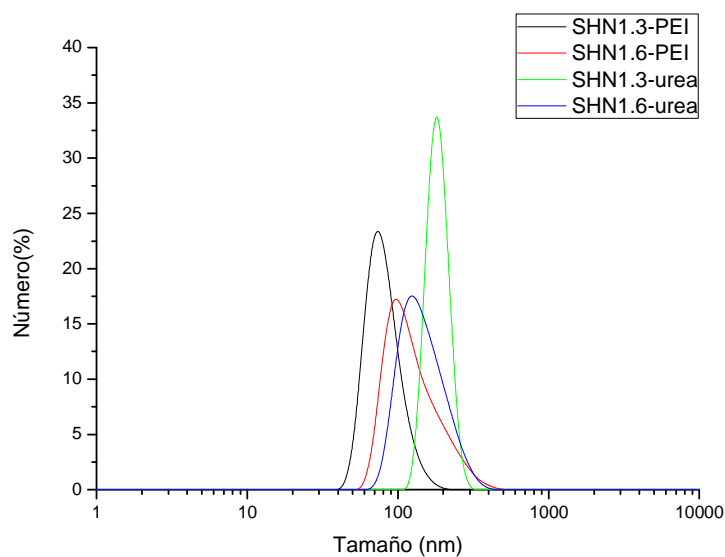
- (i) la influencia del contenido en sólidos en la efectividad del ultrasonido como medio dispersivo, y
- (ii) la influencia de un segundo tratamiento de ultrasonido (2 min) tras el periodo de homogeneización de 20 h, en el caso de las suspensión de concentración  $0.56 \text{ gL}^{-1}$ .

Para medir el efecto del contenido en sólidos en las dos etapas de dispersión por ultrasonido, se midieron las distribuciones de partícula de las suspensiones de EPD. Estas suspensiones se prepararon siguiendo el protocolo C, salvo la etapa de dilución previa al ultrasonido. Sin embargo, de cara a realizar una medida adecuada en el nanosizer, tras las 20 h de homogeneización y el segundo tratamiento de ultrasonido se diluyó también la suspensión preparada.

La Figura III.80 muestra las distribuciones de tamaño, en volumen y número, de las cuatro suspensiones consideradas tras el periodo de homogeneización (20h). Las distribuciones muestran que la fracción de partículas mayoritaria en todos los casos excede los 100 nm. Por lo que se procedió a la aplicación de un segundo tratamiento de ultrasonido y al estudio de las suspensiones dispersadas.



a)

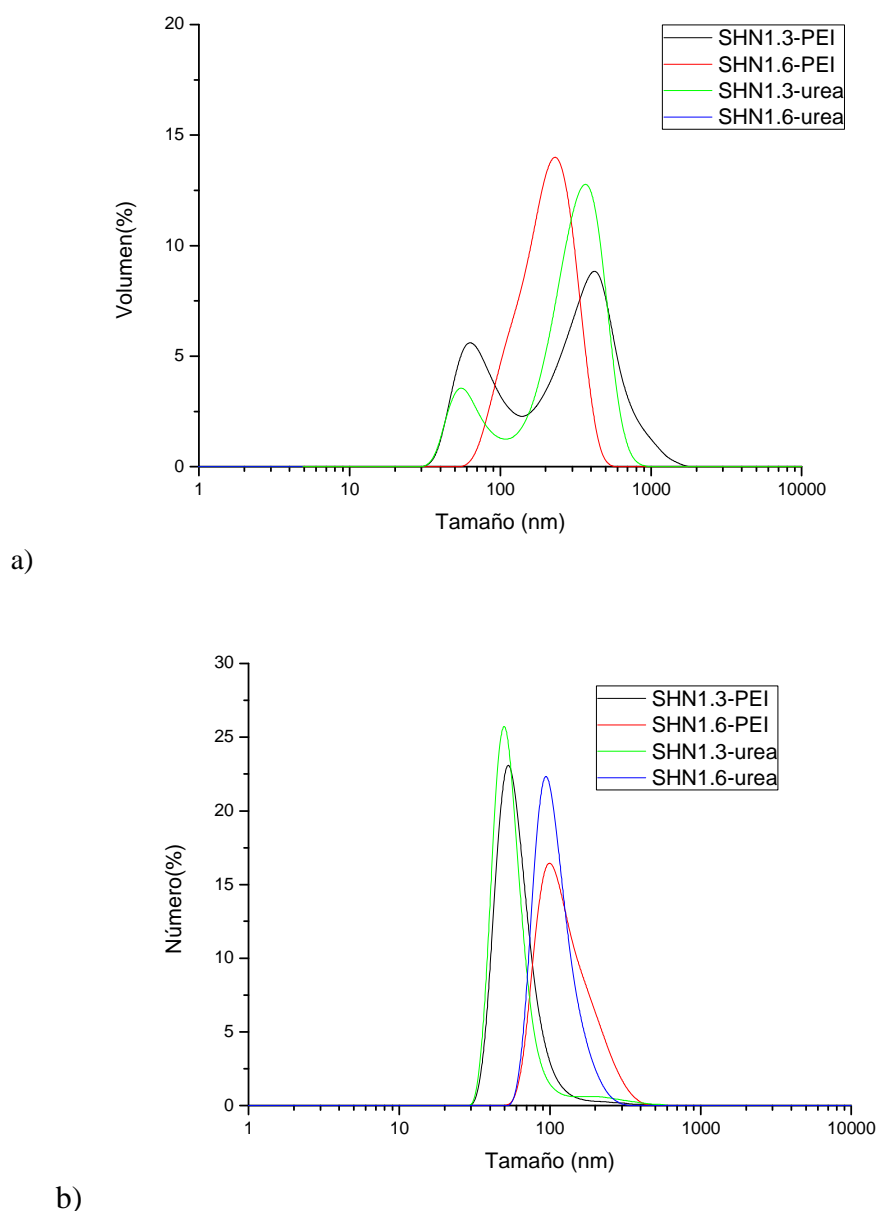


b)

**Figura III.80. Distribuciones de tamaño a) en volumen y b) en número de las suspensiones SHN1.3 y SHN1.6 dispersas con 1% de PEI y 2% de urea con un contenido en sólidos de  $0.56 \text{ gL}^{-1}$ .**

La Figura III.81 muestra las distribuciones de tamaño, en volumen y número, medidas tras el segundo tratamiento de ultrasonido. En este caso se observa que tras el segundo tratamiento de ultrasonido, las suspensiones SHN1.3 tienen una fracción de finos mayoritaria en el rango nanométrico. Mientras que las suspensiones SHN1.6 tienen el 50% de partículas, en número, por debajo de 100 nm. En ningún caso coinciden las distribuciones en volumen y número, por lo que es evidente que no se ha alcanzado la máxima dispersión en ningún sistema. Ambas fracciones de partículas, nanométricas y submicrónicas, serán consideradas a la hora de caracterizar las películas preparadas por EPD.





**Figura III.81. Distribuciones de tamaño a) en volumen y b) en número de las suspensiones de partículas SHN1.3 y SHN1.6 dispersas con 1% de PEI y 2% de urea cuando se aplica un segundo tratamiento de ultrasonido.**

La Tabla III.29 resume las características coloidales de las partículas y suspensiones con una concentración de  $0.56 \text{ gL}^{-1}$ , formuladas a pH 5, utilizadas para preparar películas delgadas por deposición electroforética.

**Tabla III.29. Resumen de las medidas de tamaño medio de aglomerado en suspensiones de concentración  $0.56 \text{ gL}^{-1}$ , tras 20 h de homogeneización ( $t_{\text{homog}}$ ) y tras el segundo tratamiento de ultrasonido ( $t_{\text{homog+US}}$ ).**

Síntesis	$d_{\text{TEM}}$	Aditivo (% en peso)	dv50 (nm) ( $t_{\text{homog}}$ )	dn50 (nm) ( $t_{\text{homog}}$ )	dv50 (nm) ( $t_{\text{homog+US}}$ )	dn50 (nm) ( $t_{\text{homog+US}}$ )
SHN1.3-PEI	8-10	1% PEI	-	-	280	56
SHN1.3-urea		2% urea	188	182	300	53
SHN1.6-PEI	6-7	1% PEI	213	115	205	117
SHN1.6-urea		2% urea	198	139	203	102

### III.3.2 Ensamblaje de nanoestructuras en película delgada por EPD

La deposición electroforética de partículas está fuertemente influenciada por los parámetros coloidales y electroquímicos de la suspensión; la conductividad y el potencial zeta. Sin embargo, el ensamblaje electroconducido de nanopartículas también depende drásticamente de la afinidad electroquímica y de la geometría superficial de los materiales utilizados como sustratos<sup>[267]</sup>. Por ello, en este capítulo se prepararon y caracterizaron películas nanoestructuradas de las suspensiones SHN1.3 y SHN 1.6 dispersas con urea y PEI (SHN1.3-urea, SHN1.3-PEI, SHN1.6-urea y SHN1.6-PEI). Las suspensiones se prepararon siguiendo el protocolo de estabilización determinado en el apartado anterior. La Tabla III.30 resume los parámetros coloidales de cada suspensión considerados en este estudio.

**Tabla III.30. Parámetros coloidales de las suspensiones consideradas en este estudio, preparadas en el propio medio de síntesis a pH 5, con una concentración en sólidos de  $0.56 \text{ gL}^{-1}$ : tamaño medio medido en número, dn50 (nm), y pH de la suspensión tras la aplicación del segundo tratamiento de ultrasonido, potencial zeta,  $\zeta$  (mV), y conductividad,  $\sigma$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ ).**

Síntesis	$d_{\text{TEM}}$	Aditivo (% en peso)	dn50 (nm)	pH	$\sigma$ ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	$\zeta$ (mV)
SHN1.3-PEI	8-10	1% PEI	56	5.9	1.30 (23°C)	+50
SHN1.3-urea		2% urea	53	5.1	1.28 (18°C)	+30
SHN1.6-PEI	6-7	1% PEI	117	5.2	1.59 (22°C)	+40
SHN1.6-urea		2% urea	102	5.4	1.37 (30°C)	+35

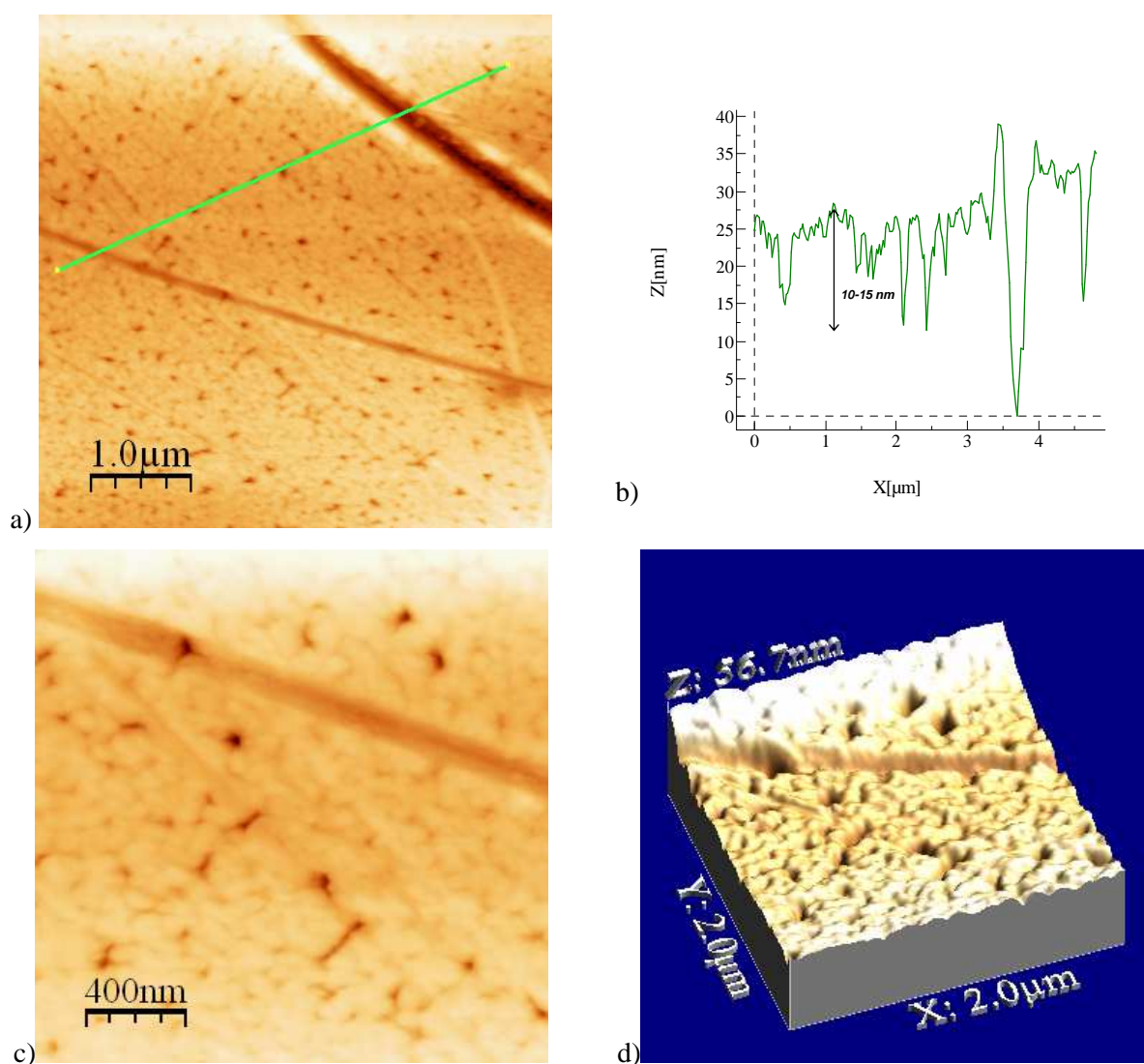
En cuanto al tamaño de partícula, se puede decir que en las suspensiones de EPD, independientemente del dispersante utilizado, la suspensión SHN1.3 está formada mayoritariamente por aglomerados de  $\sim 55$  nm, mientras que la suspensión SHN1.6 contiene en su mayoría aglomerados de tamaños próximos a los 100 nm. Estos datos son congruentes con los tamaños primarios obtenidos en cada caso, ya que cuanto menor es la partícula más reactiva es y por tanto, mayor es su tendencia a aglomerarse en suspensiones más concentradas.

En cuanto a la conductividad de las suspensiones, cabe destacar que en todos los casos son elevadas, en concreto, la conductividad es un orden de magnitud superior a la conductividad que exhiben las suspensiones de partículas submicrónicas que son del orden de  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ .<sup>[268]</sup> Este hecho puede explicarse por una parte en base al tamaño de partícula ya que, para la misma concentración de YSZ, cuanto menor sea el tamaño mayor número de partículas habrá. Como las superficies de las partículas están cargadas, los potenciales zeta varían entre +30 y +50 mV, esto se traduce en que cuanto menor sea el diámetro de las partículas, mayor será el número de cargas en movimiento en el sistema y por lo tanto, mayor será la conductividad. Por otro lado, hay que tener en cuenta que las suspensiones de EPD han sido preparadas en el propio medio de reacción, el cual contiene subproductos de reacción que contribuyen a elevar la conductividad de la suspensión.

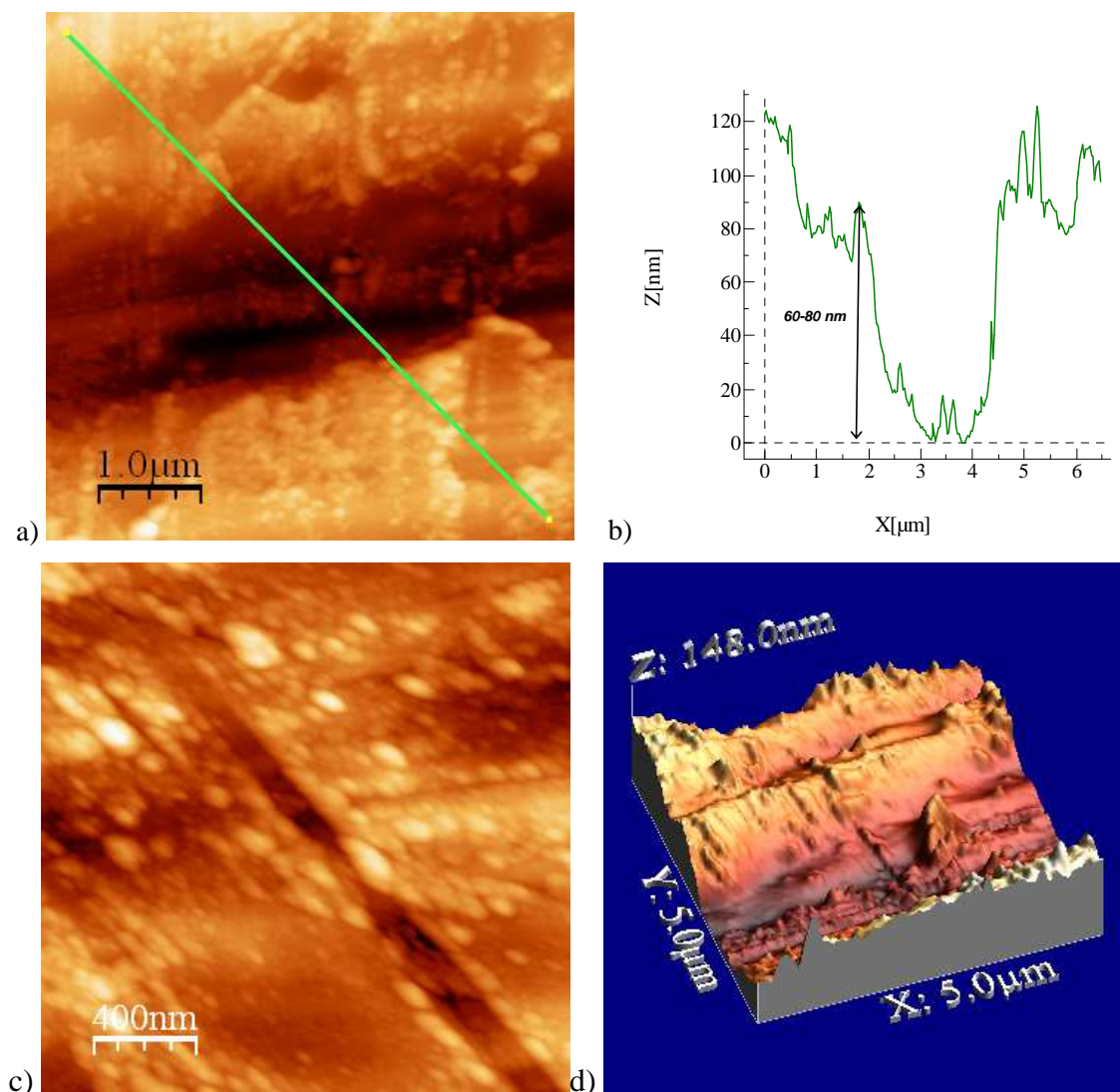
### III.3.2.1 Ensamblaje en diferentes sustratos metálicos

Se han preparado películas de circonita sobre sustratos de diferente naturaleza y diferentes características superficiales, utilizando la suspensión SHN1.6 estabilizada a pH 5 con 2% en peso de urea (SHN1.6-urea) y 1% en peso de PEI (SHN1.6-PEI). Los sustratos utilizados han sido acero inoxidable AISI 304 electropulido (AISI 304), níquel (Ni), níquel metalizado con plata (Ni/Ag) y baldosas esmaltadas serigrafiadas con plata (Ag). La Figura III.82 y la Figura III.83 muestran las topografías obtenidas por microscopía de fuerzas atómicas (AFM) de los sustratos de AISI 304 y Ni utilizados, respectivamente. Como se observa en las figuras ambas superficies son claramente distintas. Mientras que el sustrato AISI 304 tienen una superficie homogénea, con una línea de perfil suave que varía entre 10-15 nm y defectos puntuales de profundidad máxima de 40 nm, el sustrato de Ni exhibe una superficie mucho más

rugosa y heterogénea. Como se muestra en la Figura III.83.d, el desnivel de una topografía de  $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$  es de casi  $150\text{ }\mu\text{m}$ . El perfil de esta superficie esta formado por una rugosidad principal que oscila entre  $60\text{--}80\text{ nm}$  (Figura III.83.b), y una estructura secundaria cuya profundidad oscila entre  $10\text{--}15\text{ nm}$  y que coincide con el perfil observado en la perfilometría del sustrato AISI 304. Por lo tanto, se puede decir que el acero electropulido tiene una superficie más lisa en la que, frente a la superficie de Ni, se ha eliminando la rugosidad principal.

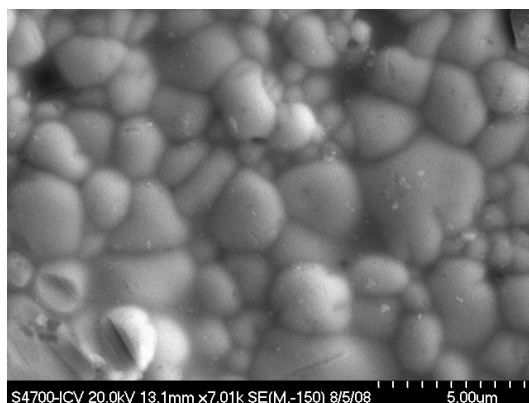


**Figura III.82. Topografías 2D (a y c) y 3D (d) de AFM y perfil (b) de la superficie del sustrato de acero AISI 304 electropulido.**



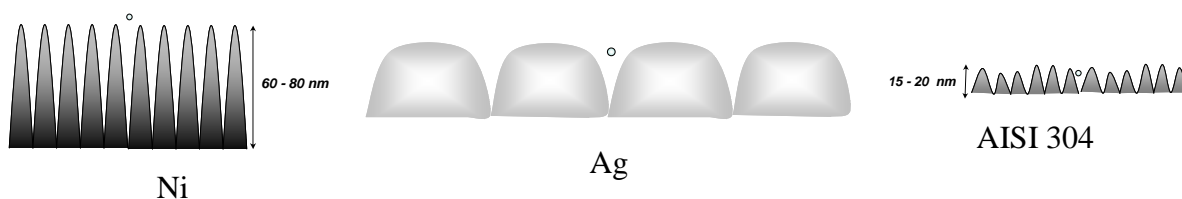
**Figura III.83. Topografías 2D (a y c) y 3D (d) de AFM y perfil (b) de la superficie del sustrato de níquel.**

La Figura III.84 muestra una micrografía (MEB-EC) de la superficie Ag. En ella puede observarse también una superficie rugosa, comparable en radios ( $\sim 1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ ) a la del sustrato de Ni. Sin embargo, la relación de aspecto de ambos perfiles es muy diferente. La rugosidad del sustrato de Ag es más suave, mientras que la del sustrato de Ni presenta zanjás más profundas y estrechas. En efecto, en la imagen 3D de la superficie de Ni, se puede observar que la superficie tiene una rugosidad angulosa que, tal y como muestra el perfil, puede asemejarse a una estructura tipo diente de sierra.



**Figura III.84.** Micrografía de MEB de la superficie del esmalte serigrafiado con Ag

Por último, en la **Figura III.85** se resume de forma esquemática las diferentes rugosidades de la superficie de los substratos utilizados como electrodo de trabajo, teniendo presente que las partículas a depositar son aglomerados de 50-100 nm de nanopartículas de 5-8 nm.



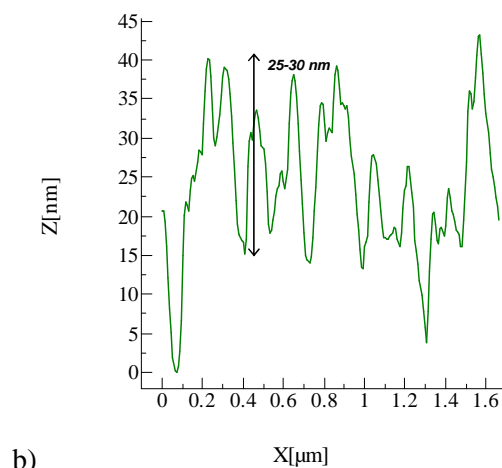
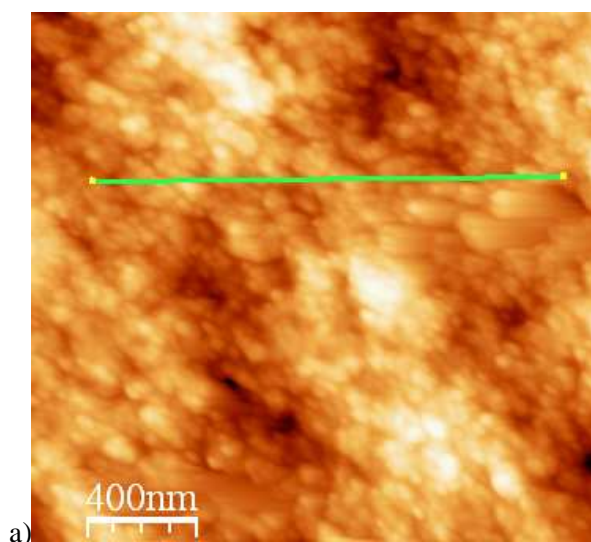
**Figura III.85.** Esquema de las diferentes rugosidades de los electrodos utilizados

La Tabla III.31 resume las condiciones eléctricas en las que se han desarrollado los ensayos, teniendo en cuenta que se han utilizado dos suspensiones de las mismas partículas (SHN1.6) en las mismas condiciones de dispersión, con dos grados de estabilidad diferentes (Tabla III.28).

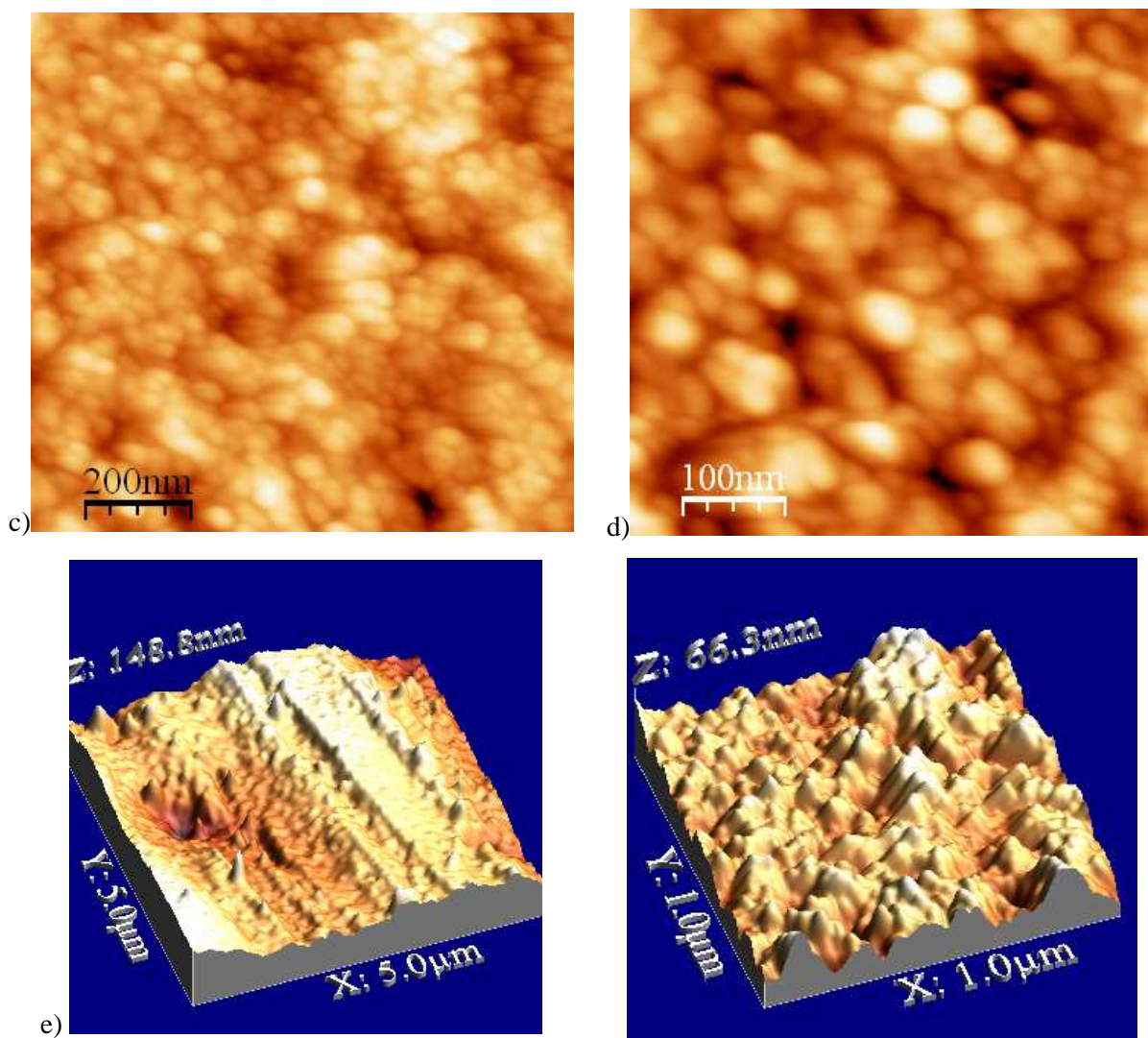




campo eléctrico mayor,  $0.90 \text{ Vcm}^{-1}$ , durante 5 y 30 min. En la Figura III.87 se muestra la topografía de diferentes áreas ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$  (a),  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  (c) y  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ (d)) medida por AFM ne la superficie de la película obtenida tras 5 min de electroforesis. Las imágenes 2D muestran la nanoestructura de la de la película formada por agregados de  $\sim 50 \text{ nm}$ . En las imágenes 2D y 3D se puede observar también que el recubrimiento es heterogéneo, es decir que el empaquetamiento de las partículas no se ha llevado a cabo capa a capa. El perfil de la película (Figura III.87.b) determina una rugosidad que varía entre 25-30 nm. Sin embargo, la rugosidad principal del sustrato Ni (Figura III.5) variaba entre 60-80 nm. Luego, se puede decir que la película de  $\text{ZrO}_2$  ha crecido suavizando el perfil del sustrato de Ni, es decir, que las partículas se han depositado preferentemente en las “zanjas” de la superficie sustrato. En este caso, dónde el tiempo de deposición ha sido relativamente corto (5 min), no se observa que el “efecto puntas” de campo eléctrico afecte a la deposición de las nanopartículas.

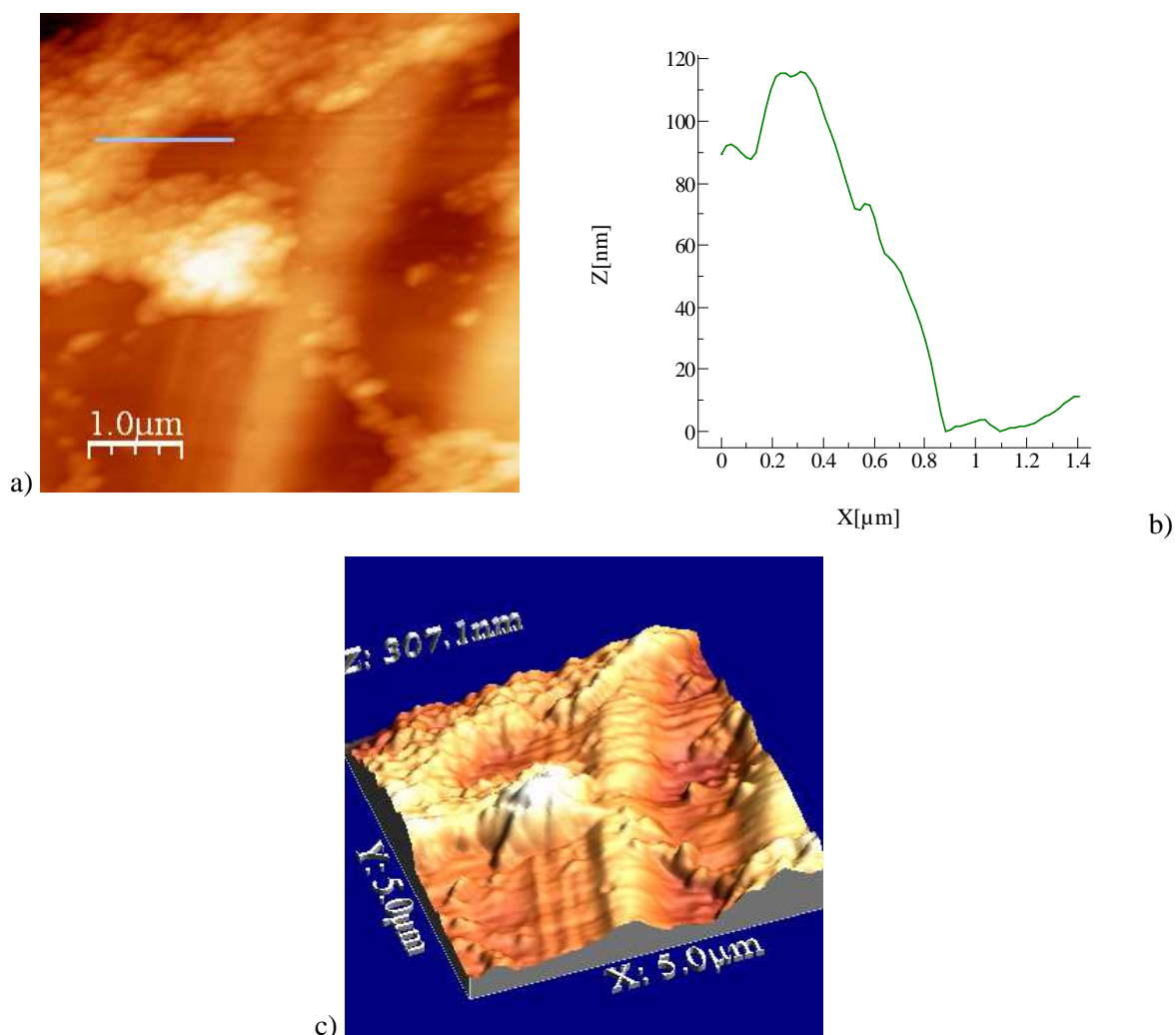






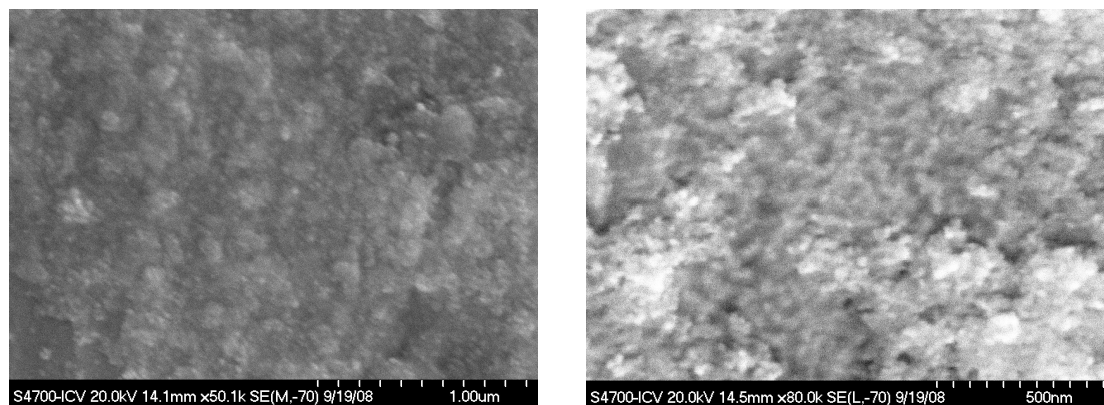
**Figura III.87.** Topografías 2D (a, c y d) y 3D (e) de AFM y perfil (b) de la película de  $\text{ZrO}_2$  sobre Ni, obtenida a partir de la suspensión SHN1.6-urea al aplicar un campo eléctrico de  $0.9 \text{ Vcm}^{-1}$  durante 5 min.

La Figura III.88 muestra las topografías de la misma película medidas por AFM en una zona cercana al borde de la película. En las imágenes 2D (a) y 3D (c) de un área explorada de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ , se pueden apreciar claramente la zona recubierta y la superficie del sustrato sin recubrir. Mientras que el perfil señalado en la topografía 2D muestra una aproximación del espesor de la capa en esta zona,  $\sim 120 \text{ nm}$ .



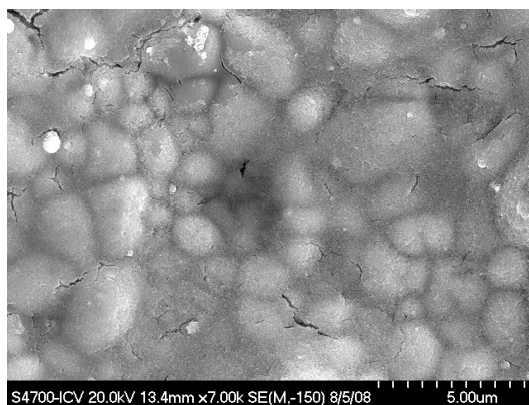
**Figura III.88. Topografías 2D (a) y 3D (c) de AFM y perfil (b) del borde de la película de  $\text{ZrO}_2$  sobre Ni, obtenida a partir de la suspensión SHN1.6-urea al aplicar un campo eléctrico de  $0.9 \text{ Vcm}^{-1}$  durante 5 min.**

La Figura III.89 muestra las micrografías (MEB-EC) de la superficie de la película de  $\text{ZrO}_2$  obtenida tras 30 min. En las micrografías se puede apreciar la heterogeneidad de la película, debido en gran parte a la heterogeneidad de la superficie del sustrato de Ni. En este caso, el ensamblaje de las nanopartículas SHN1.6 tampoco se hace de forma ordenada, capa a capa. Además, en esta película se observa la formación de aglomerados, amplificada por un largo tiempo de ensayo, que puede deberse al “efecto punta” del campo eléctrico en las crestas de la rugosidad superficial.

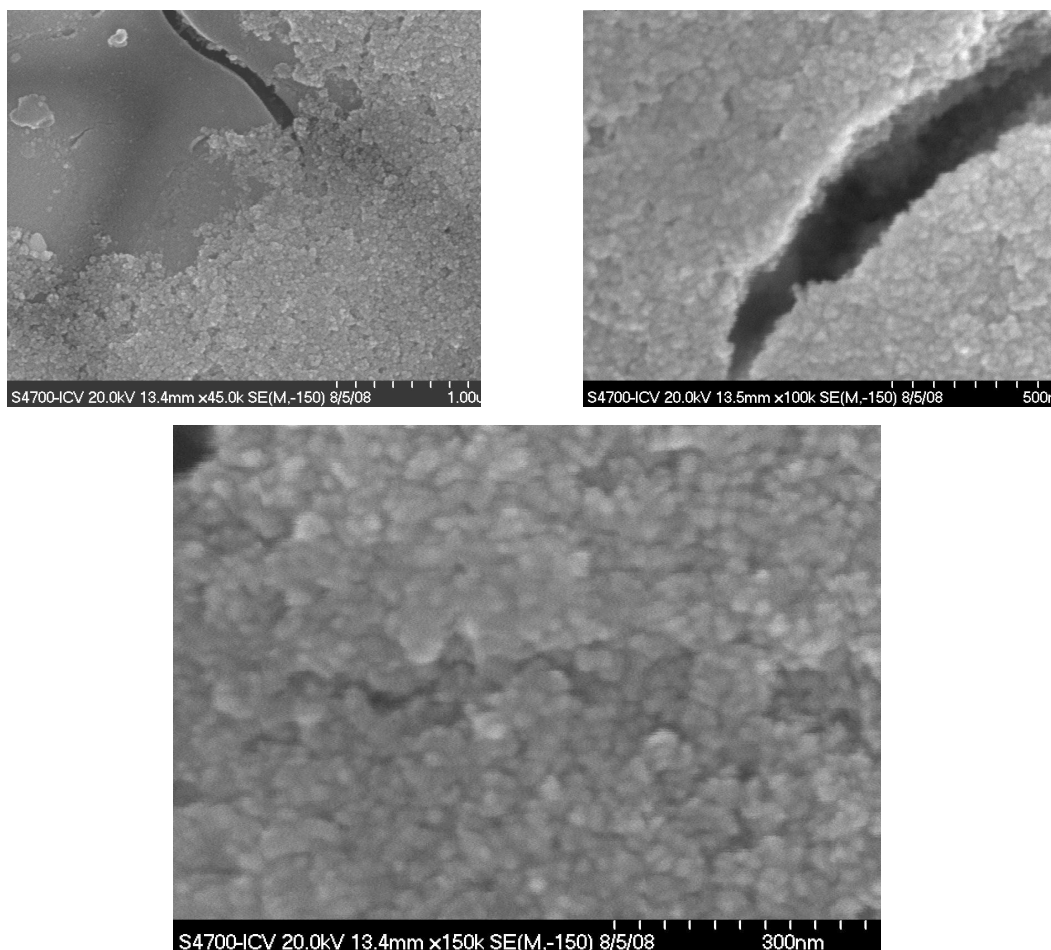


**Figura III.89.** Micrografía de MEB de la la película de  $\text{ZrO}_2$  depositada sobre un sustrato de Ni, obtenida a partir de la suspensión SHN1.6-urea al aplicar un campo eléctrico de  $0.9 \text{ Vcm}^{-1}$  durante 30 min.

Se han preparado también películas de  $\text{ZrO}_2$  a partir de suspensiones SHN1.6-urea sobre esmaltes serigrafiados con Ag, aplicando un campo eléctrico de  $1.4 \text{ V cm}^{-1}$  durante 60 min. Las superficies de Ag son electroquímicamente afines, por lo que la película obtenida es, a simple vista, considerablemente más gruesa que sobre níquel. La Figura III.90 muestra una micrografía de la superficie de la película de  $\text{ZrO}_2$ . En comparación con la micrografía de la Figura III.84, en la que se mostraba la superficie de Ag, se observa que la capa de  $\text{ZrO}_2$  es densa, transparente y recubre prácticamente toda la superficie del sustrato. Las micrografías de la Figura III.91 muestran detalles de esta capa. A pesar de tratarse de una película heterogénea (Figura III.90 y Figura III.91.a) a baja magnificación se puede observar su elevado espesor (Figura III.91.b) y densidad (Figura III.91.c). La propiedad óptica de transparencia de la película es una prueba del elevado grado de empaquetamiento de la nanoestructura ensamblada por electroforesis. En concreto, en la micrografía de mayor magnificación se observa el ensamblaje de nanopartículas de aproximadamente 20 nm.



**Figura III.90.** Micrografía de MEB de baja resolución de la película de  $\text{ZrO}_2$  sobre un sustrato de Ag, obtenida a partir de la suspensión SHN1.6-urea al aplicar un campo eléctrico de  $1.4 \text{ Vcm}^{-1}$  durante 60 min.



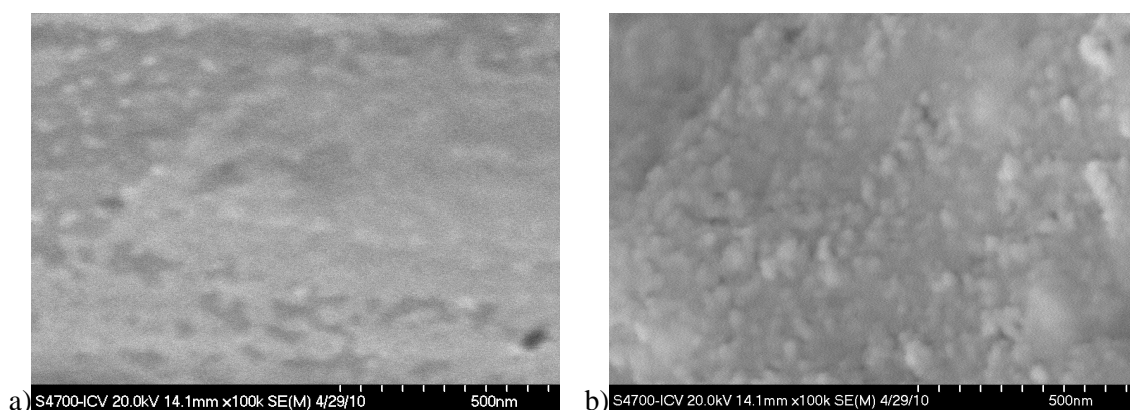
**Figura III.91.** Micrografías de MEB de alta resolución a distintas magnificaciones, de la película de  $\text{ZrO}_2$  sobre un sustrato de Ag, obtenida a partir de la suspensión SHN1.6-urea al aplicar un campo eléctrico de  $1.4 \text{ Vcm}^{-1}$  durante 60 min.

La caracterización de las películas obtenidas a partir de la suspensión dispersa y estabilizada por adición de urea al medio de post-reacción de la síntesis SHN1.6,

muestra que, independientemente de las características superficiales del sustrato utilizado, se obtienen películas transparentes, homogéneas y con un elevado grado de empaquetamiento. Sin embargo, a escala nanométrica, el perfil de estas películas si se ve claramente afectado por la rugosidad del sustrato.

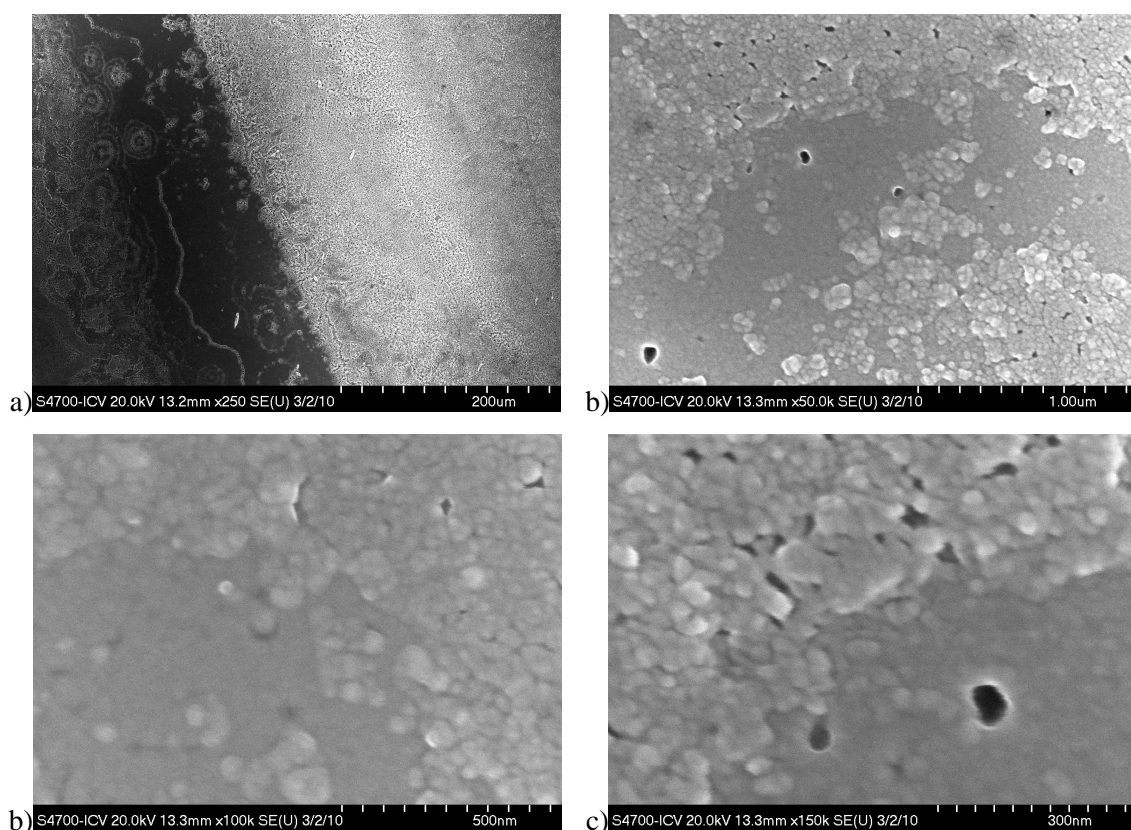
Para verificar los resultados obtenidos se ha planificado el ensamblaje de partículas de  $\text{ZrO}_2$  obtenidas en la síntesis SHN1.6 a partir de un sistema menos estable, como es el caso de la suspensión estabilizada con 1% en peso de PEI. Tal y como muestra la Tabla III.30, estas partículas tiene un potencial zeta mayor que las estabilizadas con urea, y una conductividad similar. Sin embargo, tal y como se demostró en el epígrafe anterior, en estas suspensiones nunca se alcanzan tamaños de partícula por debajo de los 100 nm, ya que este sistema es menos estable y se aglomera durante el tiempo de homogeneización (Figura III.71)

La Figura III.92 muestra las micrografías de las películas obtenidas sobre Ni (Figura III.92.a) y Ni/Ag (Figura III.92.b) al aplicar un campo eléctrico de  $1.05 \text{ Vcm}^{-1}$  durante 10 min, en una suspensión SHN1.6-PEI. Se puede comprobar, cómo las partículas no recubren totalmente el sustrato de Ni, mientras que si lo hacen con la superficie de Ag. Es evidente que la Ag es un sustrato afín electroquímicamente, por lo que el crecimiento de la película de  $\text{ZrO}_2$  está claramente favorecido. No obstante las partículas, en este caso, forman una estructura desordenada y poco homogénea, que da lugar a la formación de aglomerados como se señala en la micrografía.

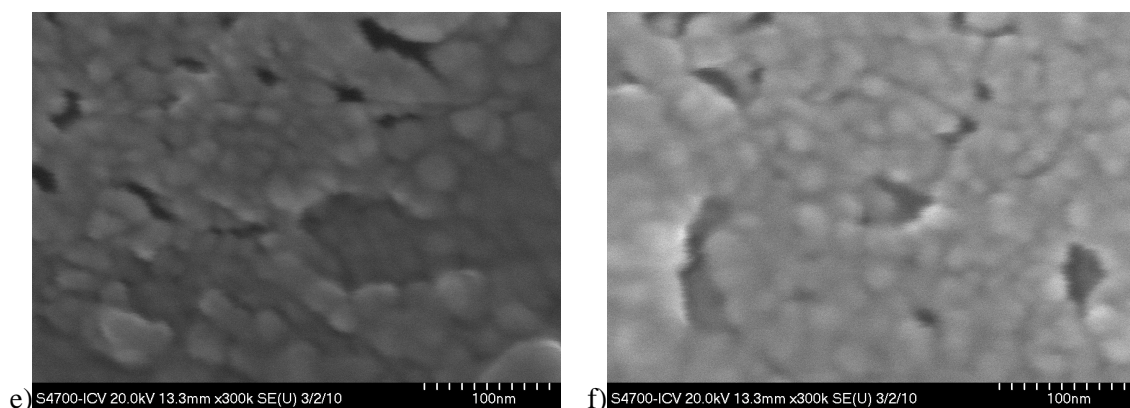


**Figura III.92.** Micrografías de MEB de las películas obtenidas sobre a) Ni y b) Ni/Ag al aplicar un campo eléctrico de  $1.05 \text{ Vcm}^{-1}$  durante 10 min en una suspensión SHN1.6-PEI.

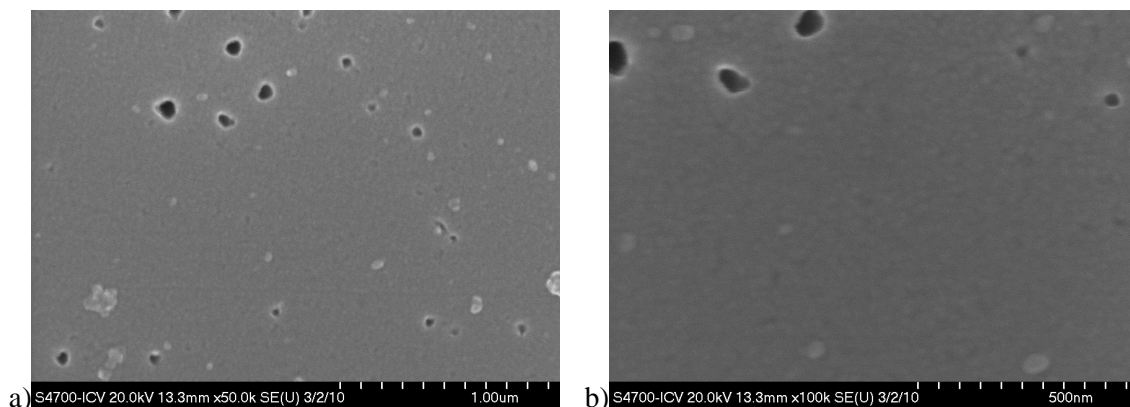
La Figura III.93 muestra las micrografías de la película de  $\text{ZrO}_2$  obtenida sobre acero AISI 304 electropulido, al aplicar un campo eléctrico de  $1.05 \text{ Vcm}^{-1}$  durante 30 min. En el borde del recubrimiento la película de  $\text{ZrO}_2$  es muy heterogénea (Figura III.93.a). A mayores magnificaciones se observa la presencia de poros que provienen de la formación de burbujas por hidrólisis del agua en el cátodo (micrografías b y d de la Figura III.93). La heterogeneidad de la película es fruto del poco orden en la formación secuencial de capas durante la deposición por electroforesis en el borde de la película. La heterogeneidad también puede estar relacionada con la deposición de aglomerados de tamaño  $\sim 100 \text{ nm}$  (micrografías b, c y d de la Figura III.93). Sin embargo, en estas micrografías se adivina como, bajo la última capa depositada, hay una película nanoestructurada, continua y homogénea de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  de tamaño  $< 20 \text{ nm}$  (micrografías e y f de la Figura III.14). El aspecto de esta capa nanométrica se observa a menor magnificación en las micrografías de la Figura III.94, tomadas en la zona central de la película formada por EPD.







**Figura III.93.** Micrografías de la película de  $\text{ZrO}_2$  a distintas magnificaciones en la zona del borde del recubrimiento, obtenida sobre acero AISI 304 electropulido, al aplicar un campo eléctrico de  $1.05 \text{ Vcm}^{-1}$  durante 30 min.



**Figura III.94.** Micrografías de la película de  $\text{ZrO}_2$  en la zona central de la película, obtenida sobre acero AISI 304 electropulido, al aplicar un campo eléctrico de  $1.05 \text{ Vcm}^{-1}$  durante 30 min.

Concluyendo, se han obtenido películas transparentes de espesores  $> 100 \text{ nm}$ , con una estructura nanométrica continua de partículas de  $\text{ZrO}_2$  cúbica SHN1.6 de tamaño  $< 20 \text{ nm}$  en diferentes sustratos, a partir de suspensiones en diferentes condiciones de dispersión y estabilidad. La homogeneidad de la película depende del orden en la formación secuencial de capas por electroforesis. Este orden está fuertemente influenciado por:

(i) la naturaleza del sustrato, siendo los sustratos recubiertos de Ag y el acero AISI 304 los materiales más afines;

(ii) la rugosidad superficial del sustrato, que da lugar a puntos de deposición preferencial, lo que repercute tanto en el perfil de la película (Figura III.88), como en la formación de aglomerados en la deposición (Figura III.90)

(iii) la presencia de aglomerados de  $\text{ZrO}_2$  en suspensión, especialmente en el caso de las suspensiones menos estables, SHN1.6-PEI (Figura III.92) y;

(iv) las condiciones eléctricas del ensayo, que provocan, la formación de poros debidos a la fijación de las burbujas de  $\text{H}_2$  en la superficie del electrodo de trabajo (Figura III.94), o el desorden de la estructura provocado por la interfaz liquido/aire (Figura III.93), dando lugar a heterogeneidades en el recubrimiento.

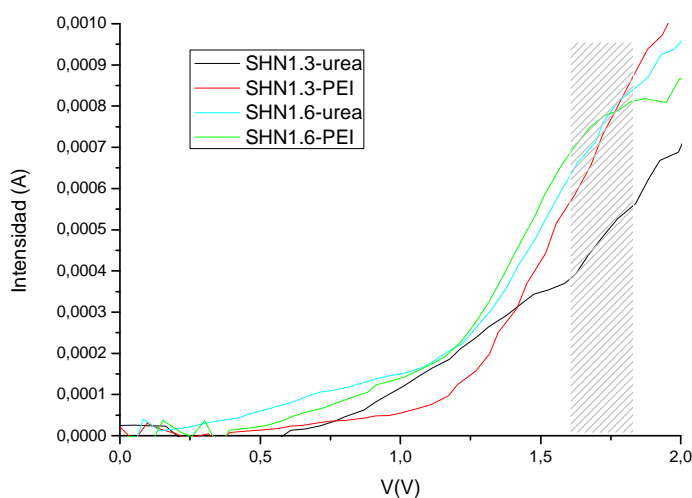
Sin embargo, se ha podido comprobar que la dispersión de las nanopartículas SHN1.6 permite ensamblar películas homogéneas, densas y ordenadas con una nanoestructura de 20-50 nm, que les hace transparentes macroscópicamente, independientemente del tamaño del aditivo utilizado, urea y/o PEI.

Por otro lado, se ha comprobado que la cinética de deposición es menor que en el caso de las suspensiones de partículas submicrónicas, como corresponde al elevado número de nanopartículas y a la elevada conductividad de la suspensión<sup>[268]</sup>.

### **III.3.2.2 Caracterización del proceso de ensamblaje**

Para estudiar el proceso de ensamblaje se han realizado ensayos de EPD utilizando una suspensión nueva para cada ensayo y, manteniendo constante el volumen de suspensión, 35 mL. Con objeto de comparar el ensamblaje de nanopartículas en las mismas condiciones eléctricas (campos eléctricos  $E < 1 \text{ Vcm}^{-1}$ ), se han realizado voltametrías (0.005 V/s en el rango 0-3 V) para determinar el rango de trabajo, en densidad de corriente, para cada suspensión en función de su conductividad eléctrica. La gráfica de la Figura III.95 muestra las voltametrías realizadas en las suspensiones SHN1.3 y SHN1.4 dispersas con urea y PEI (SHN1.3-urea, SHN1.3-PEI, SHN1.6-urea y SHN1.6-PEI). En la voltametría se ha señalado el rango de trabajo seleccionado (1.7-1.9 V).





**Figura III.95. Voltametrías realizadas en las suspensiones SHN1.3 y SHN1.4 dispersas con urea y PEI (SHN1.3-urea, SHN1.3-PEI, SHN1.6-urea y SHN1.6-PEI).**

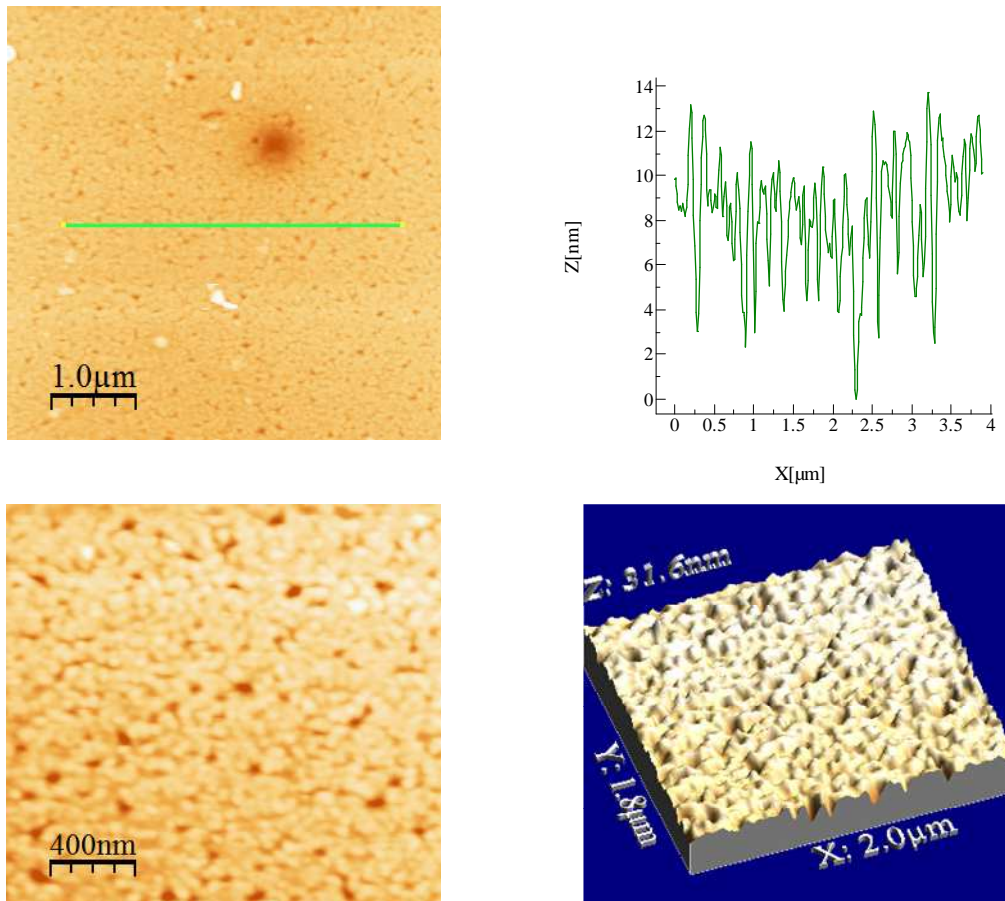
La Tabla III.32 resume las condiciones de los ensayos de ensamblaje realizados, considerando un área media de substrato sumergida en la suspensión de  $8.25 \text{ cm}^2$ , y una distancia entre electrodos de 2 cm. Las condiciones indicadas en la tabla son:

- (i) las condiciones eléctricas aplicadas para cada suspensión: densidad de corriente,  $i$  ( $\text{mA cm}^{-2}$ ), y tiempo de deposición,  $t$  (min), y
- (ii) las condiciones iniciales de cada ensayo: pH, conductividad,  $\sigma$  ( $\text{mS cm}^{-1}$ ), y campo eléctrico inicial,  $E_0$  (V).

**Tabla III.32 Parámetros eléctricos utilizados en el ensamblaje de las partículas SHN1.3-PEI, SHN1.3-urea, SHN1.6-PEI y SHN1.6-urea**

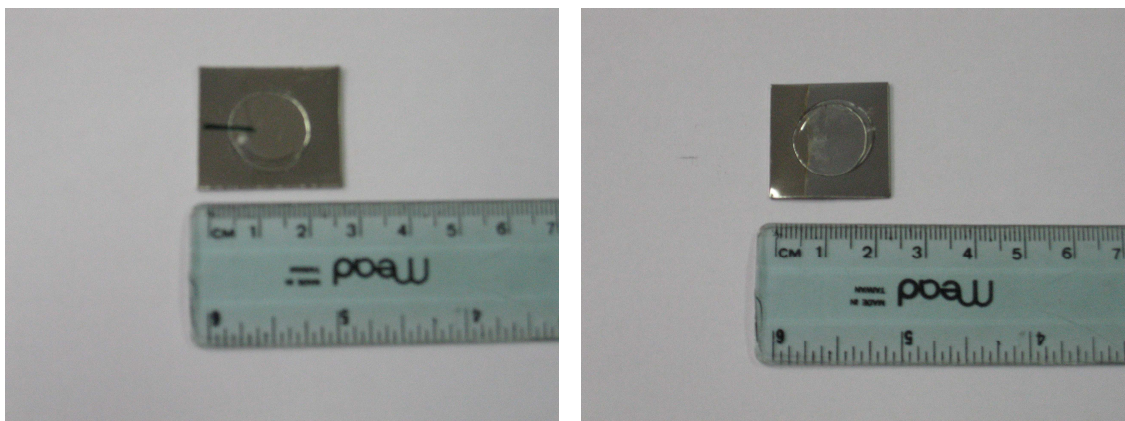
Suspensión	i (mA cm <sup>-2</sup> )	T (min)	E <sub>0</sub> (Vcm <sup>-1</sup> )	pH <sub>r</sub>	σ (mS cm <sup>-1</sup> )
<b>SHN1.3-PEI</b>	0.07	60	0.85	6.3	1.26 (24°C)
	0.12	5	0.95	5.8	1.27 (24°C)
		15		6.1	1.25 (24°C)
		30		5.6	1.26 (24°C)
		60		5.5	1.27 (24°C)
<b>SHN1.3-urea</b>	0.06	5	0.85	4.7	1.35 (20°C)
		15		4.8	1.35 (21°C)
		30		4.8	1.39 (21°C)
		60		4.5	146 (22°C)
<b>SHN1.6-PEI</b>	0.01	5	0.95	5.4	146 (22°C)
	0.07	5	0.85	5.4	1.70 (24°C)
		15		5.4	1.68 (24°C)
		30		-	1.68 (24°C)
		60		6.3	1.70 (24°C)

La Figura III.96 muestra la topografía AFM de áreas 5 μm x 5 μm y 2 μm x 2 μm de la muestra preparada aplicando el mayor campo eléctrico (0.95 V cm<sup>-1</sup>) durante 5 min, para las suspensión SHN1.3-PEI. La topografía y caracterización de la muestra recuerda la recogida en el estudio de la superficie del acero electropulido (Figura III.82), lo que evidencia la necesidad de aplicar un tiempo mayor para formar una película sobre este tipo de sustratos. Por tanto, para los ensayos realizados a 5 min no se observa la formación de películas sobre el sustrato.



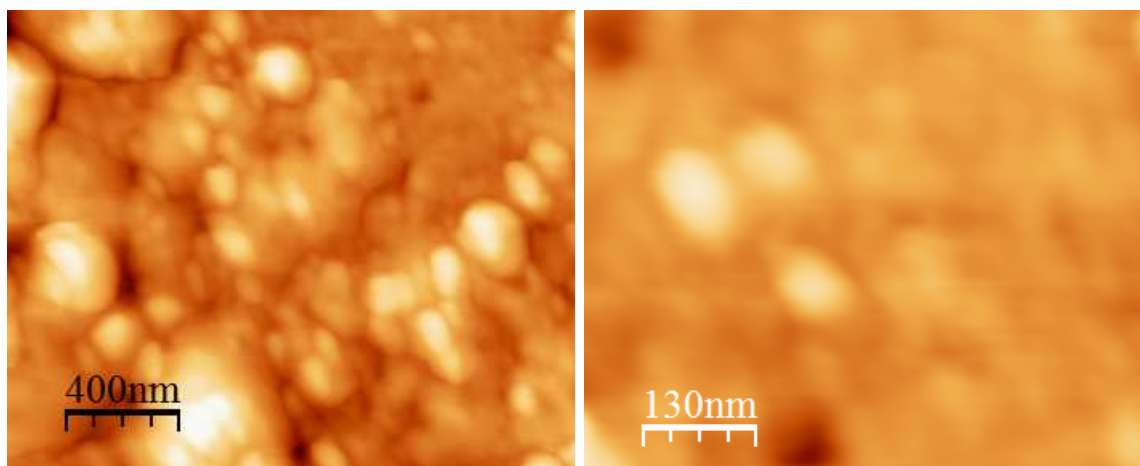
**Figura III.96. Imágenes 2D (a y c) y 3D (d) de AFM y perfil (b) del sustrato de AISI 304 cuando se ha llevado a cabo el proceso de EPD utilizando la suspensión SHN1.6-PEI aplicando 0.1mA durante 5min.**

Sin embargo, para tiempos de deposición mayores de 5 min, y aplicado en todos los casos un campo eléctrico  $E = 0.9 \pm 0.05 \text{ V cm}^{-1}$ , se obtuvieron películas transparentes, como puede apreciarse en las fotografías de la Figura III.97. Las fotografías muestran las películas de  $\text{ZrO}_2$  preparadas sobre sustratos AISI304 electropulidos en ensayos de 15 y 60 min, respectivamente.



**Figura III.97. Fotografías de las películas de  $ZrO_2$  preparadas en aceros AISI 304 electropulidos.**

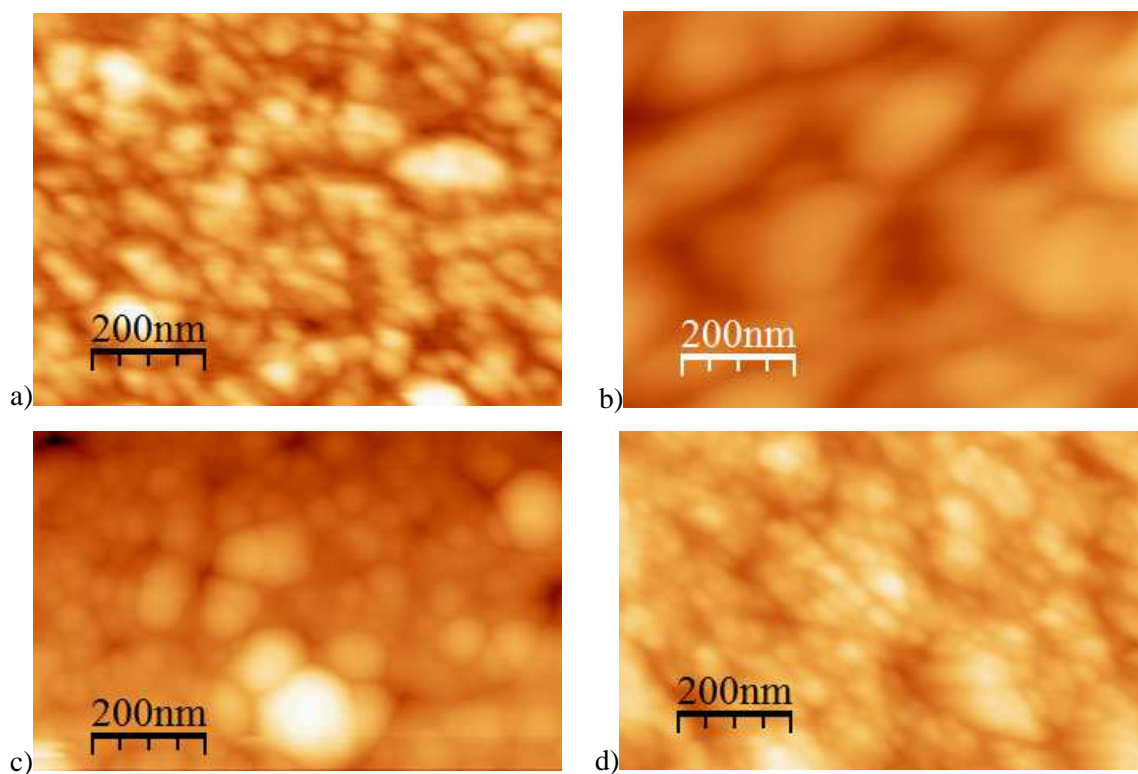
La Figura III.98 muestra la topografía de una película preparada con la suspensión SHN1.3-PEI durante 60 min. Esta figura muestra una doble estructura en la película ensamblada. Una estructura basal muy densa pegada al sustrato electropulido formada por nanopartículas  $<100$  nm, y una estructura superficial en la que se advierte la presencia de aglomerados. Este hecho verifica que la fracción que se deposita mayoritariamente en los primeros estadios del proceso de ensamblaje es la fracción fina. Mientras que un tiempo excesivo favorece la deposición de los aglomerados en suspensión (fracción gruesa).



**Figura III.98. Topografías de una película ensamblada a partir de la suspensión SHN1.3-PEI sobre AISI 304 aplicando un campo eléctrico  $0.9V\text{ cm}^{-1}$  durante 60 min.**

La Figura III.99 muestra las topografías de las películas obtenidas sobre AISI 304 tras mantener campos en el entorno de  $0.9\text{ V cm}^{-1}$  durante 15 min. En las micrografías se puede observar con mayor resolución el tamaño de los agregados nanoparticulados que forman las películas. En el caso de la síntesis SHN1.3, se

observan nanoestructuras muy diferentes en función del dispersante utilizado. Las partículas SHN1.6 dispersas con urea se ensamblan en nanoestructuras de  $\sim 20$  nm, mientras que cuando se utiliza PEI como dispersante, la nanoestructura es del orden de 40-60 nm. Lo mismo ocurre con las partículas de la síntesis SHN1.3. Las condiciones de máxima dispersión (adición de 1% en peso de PEI) permiten el ensamblaje de nanoestructuras ligeramente superiores a las obtenidas con las suspensiones SHN1.6-urea ( $< 20$  nm), mientras que el uso de urea aumenta un orden de magnitud la dimensión de la nanoestructura ( $\sim 100$  nm). En el caso de la síntesis SHN1.6, los datos son congruentes con el menor tamaño de partícula medido en suspensión (23 nm), lo que permite confirmar que el tamaño de agregado fruto de la síntesis es  $\sim 20$  nm (Tabla III.28).



**Figura III.99.** Topografías de las películas obtenidas a partir de las suspensiones a) SHN1.3-PEI, b) SHN1.3 urea, c) SHN1.6 PEI y d) SHN1.6-urea sobre AISI 304 aplicando un campo de  $0.9 \text{ V cm}^{-1}$  durante 15 min.

Las nanoestructuras obtenidas, permiten también corroborar el elevado grado de dispersión de las suspensiones preparadas en el medio de post-reacción, que permite la reorganización y empaquetamiento de las nanopartículas de 20 nm durante el ensamble

bajo una fuerza direccional, como es el campo eléctrico. Sólo de esta forma se puede lograr la formación ordenada, capa a capa, de una nanoestructura densa.

## Conclusiones

El objetivo de este trabajo se ha centrado en el desarrollo de un nuevo método de fabricación que combine la síntesis hidrotermal y el conformado de una estructura ánodo-electrolito. El método se basa en el ensamblaje electro-conducido de una película densa a partir de la preparación de una suspensión estable de nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  cúbica en el propio medio de reacción. Mediante síntesis hidrotermal se pretende la obtención de partículas monofásicas de circonita cúbica de la composición deseada en los sistemas YSZ, ScSZ e YScSZ, de tamaño nanométrico, con elevada superficie específica, alta pureza y bajo grado de aglomeración. Por tanto, las conclusiones se agruparán en torno a estos objetivos marcados.

i. Respecto de la síntesis de nanopartículas mediante la ruta hidrotermal en condiciones subcríticas, a partir del estudio de los diferentes parámetros involucrados:

- Se ha demostrado que la síntesis de nanopartículas mediante síntesis hidrotermal permite satisfacer los objetivos fijados en cuanto a estructura cristalina obtenida (fase cúbica), tamaño nanométrico, alta pureza, elevada superficie específica, y bajo grado de aglomeración de las nanopartículas, tanto en los sistemas binarios como en el ternario.
- Se han establecido los parámetros óptimos de síntesis en las condiciones de trabajo elegidas en esta memoria: condiciones diluidas (concentración de cationes precursores de  $4.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ), volumen de ocupación del reactor (86% del volumen total) y tratamiento térmico en dos pasos. Se ha determinado la concentración de urea frontera, ésto es, la cantidad de urea inicial necesaria para que tengan lugar los procesos de neutralización y nucleación de partículas. La cantidad mínima necesaria de urea bajo condiciones diluidas durante el proceso de síntesis, es tal que el  $\text{pH}_f$  es  $> 5$  durante la síntesis; de esta forma se evita la disolución del  $\text{Y}^{3+}$  en las aguas madres, y se obtiene como fase mayoritaria la fase cúbica de composición deseada en los sistemas binarios y ternario objeto de este trabajo.
- Se ha establecido la influencia de los precursores de la síntesis en la velocidad de reacción y por tanto en las características del producto obtenido. En

este sentido, se ha demostrado que existe una diferencia de reactividad entre ambas sales precursoras (cloruros y nitratos). Para las mismas condiciones de síntesis la concentración de urea inicial para obtener un  $\text{pH}_f > 5$  es diferente (30% en moles mayor cuando los precursores son cloruros). Esto podría indicar que la cinética de reacción con nitratos es más lenta que con cloruros, debido posiblemente a que el anión  $\text{Cl}^-$  tiene mayor carácter de ligando que el  $\text{NO}_3^-$ . Sin embargo, las características de los productos obtenidos en ambas síntesis no presentan diferencias significativas desde el punto de vista cristalográfico y composicional. Aunque, los rendimientos con  $\text{Cl}^-$  son de un 83% mientras que con  $\text{NO}_3^-$  las reacciones son cuantitativas. Por otra parte, los nitratos presentan una mejor y más fácil eliminación en las etapas posteriores de calcinación. El lavado no se contempla en este trabajo dado que se pretende que el método de fabricación electrolito-ánodo conste de una sola etapa permitiendo la utilización directa de la suspensión en el propio medio de post-reacción.

- Se ha establecido el papel de la urea en la síntesis hidrotermal en condiciones subcríticas diluidas siendo éste el de iniciador, pseudocatalizador, puesto que se hidroliza parcialmente, terminador y dispersante de la reacción de síntesis.

ii. En cuanto a la síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas, el objetivo de este estudio fue sintetizar YSZ en un solo paso, reduciendo el tiempo de reacción y evitando la utilización de un reactivo orgánico como la urea, así como comparar el producto obtenido mediante esta síntesis con los obtenidos mediante síntesis hidrotermal en condiciones subcríticas.

- Se han establecido las condiciones óptimas de síntesis para obtener la YSZ nanométrica como fase mayoritaria: una temperatura de síntesis de  $350^\circ\text{C}$ , el tiempo de reacción mínimo necesario para que tenga lugar la nucleación de las partículas bajo las condiciones de síntesis establecidas es de 60 s, una concentración de precursor de  $2.2 \times 10^{-3} \text{ M}$  y una presión de 30 MPa.

- Aunque el método de síntesis hidrotermal en condiciones supercríticas acorta de manera extraordinaria los tiempos de reacción, su mayor desventaja reside en la posible contaminación del polvo obtenido que se puede producir al usar un reactor de acero inoxidable, material que se emplea ya que es capaz de soportar las condiciones en las que tiene lugar dicha síntesis.



iii. En la dispersión de las nanopartículas de  $\text{ZrO}_2$  en el medio de síntesis, es una condición necesaria conocer el comportamiento superficial de las partículas en suspensión y, establecer un rango de pH y concentración de aditivos de estabilización para que el potencial zeta supere un valor límite. Sin embargo, son los valores de tamaño de partícula medidos en suspensiones en equilibrio, los que definen el grado de dispersión del polvo tras la reacción de síntesis. A partir de este valor, en el caso de polvos sintéticos, se puede determinar el grado de aglomeración/agregación de las partículas. Por lo que, respecto al estudio de la química coloidal de las partículas sintetizadas y suspendidas en el medio de post- reacción:

- Se ha observado que la cantidad de urea adicionada al comienzo de la síntesis en la disolución inicial de precursores está limitada por la formación de aglomerados/agregados de mayor tamaño, 75 nm en el caso de SHC12.2 y 400 nm para las partículas SHN2.2.
- Las síntesis SHC11.0, SHN1.3 y SHN1.6 producen agregados estables con tamaños medios de 25 nm, 65 nm y 25 nm, respectivamente, en una reacción con un rendimiento del 100% . Se ha demostrado que, la optimización de la cantidad y tipo de dispersante adicionado al medio de post reacción no solo proporciona suficiente estabilidad a la  $\text{ZrO}_2$  cúbica, permitiendo que las partículas permanezcan dispersas durante 20 h formando agregados dentro del rango de tamaño nanométrico, sino que ha permitido llegar a conclusiones relevantes relativas al mecanismo de síntesis, y a los diferentes papeles que desempeña la urea.
- El excedente de urea tras la hidrólisis actúa como complejante, favoreciendo la formación de un elevado número de núcleos nanométricos durante el periodo de germinación, y propiciando el crecimiento de partículas de tamaño primario < 10 nm. Durante el periodo de crecimiento de las partículas, la urea permanece anclada en superficie, favoreciendo la dispersión de las nuevas nanoestructuras. En la síntesis de  $\text{ZrO}_2$  cúbica a partir de nitratos, la cantidad de urea adicionada a la disolución precursora tiene un óptimo (60% en exceso) para el que, tanto el tamaño primario (6 nm) como el tamaño medio de aglomerado tras la dispersión con ultrasonido (59 nm), son menores. En la síntesis SHN1.6, la cantidad de urea excedente de la hidrólisis, desempeña el papel combinado de terminador/dispersante: por un lado la urea limita la policondensación, y

permanece anclada a la superficie de la partícula el tiempo suficiente para evitar la formación de agregados/aglomerados duros de difícil dispersión. Este tipo de mecanismo de reacción da lugar al crecimiento de una estructura porosa, de elevada densidad y superficie específica. Una menor cantidad de urea al principio de la síntesis (SHN1.3) da lugar a estructuras más densas con un tamaño primario ligeramente superior, y una superficie específica menor. En estas condiciones el grado de dispersión es menor, y la síntesis proporciona aglomerados de mayor tamaño medio (77 nm) tras el tratamiento de ultrasonido.

- Las nanopartículas obtenidas en condiciones supercríticas se comportan superficialmente como óxidos, de lo que se deduce una estructura más ordenada fruto de las condiciones de presión y temperatura aplicada. Sin embargo, las nanopartículas tienen un tamaño primario y un grado de agregación mayores (50-90 nm). Por tanto, la urea no solo favorece la formación de partículas de menor tamaño (en su papel de pseudo-catalizador y terminador), sino que favorece la formación de aglomerados blandos, fácilmente dispersables en agregados nanométricos estables (20-25 nm).

iv. Por último, respecto a los estudios de conformado directo de las partículas sintetizadas:

- Se han obtenido capas de  $\text{ZrO}_2$  cúbica por electroforesis sobre sustratos de diferente naturaleza y rugosidad a partir de suspensiones de nanopartículas dispersas y estabilizadas en el propio medio de reacción. El ensamblaje de las nanopartículas SHN1.6 y SHN1.3 da lugar a películas con un elevado grado de empaquetamiento que las hacen macroscópicamente transparentes. La nanoestructura fruto del ensamblaje depende del grado de dispersión de las nanopartículas obtenidas en el medio de post-reacción, que está fuertemente influenciado por la morfología del agregado nanoparticulado.

## Referencias

- [1] M. T. Colomer and J. R. Jurado, *Introducción a la electroquímica*, **2003**.
- [2] W.R.Grove, *Philos. Mag.* **1839**, *14*, 127.
- [3] J. R. Jurado, E. Chinarro and M. T. Colomer, *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 365.
- [4] T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.* **1970**, *70*, 339.
- [5] V. V. Kharton, E. N. Naumovich and A. A. Vecher, *J. Solid State Electrochem* **1999**, *3*, 61.
- [6] K. Kinoshita, *Electrochemical oxygen technology*, Wiley, New York, **1992**.
- [7] N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, **1995**.
- [8] B. C. H. Steele, *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 1053-68.
- [9] P. Holtappels, U. Vogt and T. Graule, *Advance engineering materials* **2005**, *7*, 292-302.
- [10] J. P. P. Huijsmans, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2001**, *5*, 317.
- [11] S. F. Palguez, V. K. Gilderman and V. I. Zemtsov, *High-temperature oxide electronic conductors for electrochemical devices*, Nauka, Moscow, **1990**.
- [12] S. C. Singhal, *Mater. Res. Soc. Bull* **2000**, *25*, 16.
- [13] O. Yamamoto, *Electrochem. Acta* **2000**, *45*, 2423.
- [14] S. B. Adler, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4791.
- [15] L. Blum and W. A. Meulenbergh, *Int. J. Appl. Ceram. Technol* **2005**, *2*, 482.
- [16] F. D. Bruijn, *Green Chem.* **2005**, *7*, 132.
- [17] C. Sun and U. Stimming, *J. Power Sources* **2007**, *171*, 247.
- [18] R. J. Gorte, *AIChE J.* **2005**, *51*, 2377.
- [19] K. Kendall, *Int. Mater. Rev* **2005**, *50*, 257.
- [20] L. J. Gauckler and D. Beckel, *Chimia* **2004**, *58*, 837.
- [21] J. B. Goodenough, *Transport Properties: Localized to itinerant electronic transition in perovskite oxides*, Springer, Berlin, **2001**.
- [22] V. V. Kharton, *Defect. Diffus. Forum* **2004**, *226-228*, 141.
- [23] V. V. Kharton and M. V. Pantrakeev, *J. Phys. Chem. Solids* **2007**, *68*, 355.
- [24] A. V. Kovalevsky and V. V. Kharton, *J. Membrane Sci.* **2007**, *301*, 238.
- [25] A. Lashtabeg and S. J. Skinner, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 1.
- [26] Y. Liu, X. Tan and K. Li, *Catal. Rev.* **2006**, *48*, 145.
- [27] A. Mai and V. A. C. Haanappel, *Solid State Ionics* **2005**, *176*, 1341.
- [28] A. A. Markov and M. V. Pantrakeev, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3980.
- [29] C. McCammon, *Phase Transit.* **1996**, *58*, 1.
- [30] N. N. Oleynikov, *Russ. J. Inorg. Chem* **2004**, *49*, 1.
- [31] M. V. Patrakeev, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 907.
- [32] E. V. Tsipis, M. V. Pantrakeev and V. V. Kharton, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 355.
- [33] M. V. Pantrakeev and J. A. Bahteeva, *J. Solid State Chem.* **2003**, *172*, 219.
- [34] F. Chen and M. Liu, *Chem. Lett.* **2001**, *30*, 1032.
- [35] K. Huang and H. Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 3220.
- [36] V. V. Kharton, *J. Solid State Electrochem.* **1999**, *3*, 303.
- [37] G. C. Kostogloudis, *Solid State Ionics* **2000**, *134*, 127.
- [38] E. Lust, P. Möller and I. Kivi, *J. Solid State Electrochem.* **2005**, *9*, 882.
- [39] E. N. Naumovich and V. V. Kharton, *Solid State Ionics* **1997**, *4*, 395.

- [40] A. N. Petrov, *J. Solid State Electrochem* **2006**, *10*, 517.
- [41] J. W. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2722.
- [42] Y. Takeda and H. Ueno, *Solid State Ionics* **1996**, 86-88, 1187.
- [43] H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, A13.
- [44] S. Uhlenbruck and F. Tietz, *Mater. Sci. Eng. B.* **2004**, *107*, 277.
- [45] H. Ullmann, *Solid State Ionics* **2000**, *138*, 79.
- [46] T. Iida, M. Kawano and T. Matsui, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, B234.
- [47] S. Li, S. Wang and H. Nie, *J. Solid State Electrochem* **2007**, *11*, 59.
- [48] D. Sarantaridis and A. Atkinson, *Fuel Cells* **2007**, *7*, 246.
- [49] M. Mogensen, N. M. Sammes and G. A. Tompsett, *Solid State Ionics* **2000**, *129*, 63.
- [50] B. C. H. Steele, *Solid State Ionics* **2000**, *129*, 95-110.
- [51] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte and J. T. S. Irvine, *Nat. Mater.* **2004**, *3*, 17.
- [52] W. Z. Zhu and S. C. Deevi, *Mater. Sci. Eng. A.* **2003**, *362*, 228.
- [53] M. Mori and T. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **1998**, *145*, 1374.
- [54] M. T. Colomer, L. S. M. Traqueira, F. M. B. Marques and J. R. Jurado, *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30*, 515.
- [55] I. Gonzalo-Juan, B. Ferrari, M. T. Colomer and A. J. Sánchez-Herencia, *J. Memb. Sci.* **2010**, *352*, 55-62.
- [56] B. Dalslet and P. Blennow, *J. Solid State Electrochem.* **2006**, *10*, 547-61.
- [57] M. T. Colomer, F. Rubio and J. R. Jurado, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, *27*, 3619-23.
- [58] D.J.Seo, K. O. Ryu and S. B. Park, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 359-66.
- [59] N. Q. Minh, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1993**, *73*, 563.
- [60] J. W. Fergus, *J. Power Sources* **2006**, *162*, 30-40.
- [61] B. Zhu, *J. Energy Res.* **2009**, *33*, 1126-37.
- [62] T. I. I. Politova, J. T. S., *Solid State Ionics* **2004**, *168*, 153-65.
- [63] T. Stevens, *An introduction to Zirconia*, Magnesium Elektron Ltd. Publication, London, **1986**.
- [64] R. C. Garvie, *Advance Ceramic in Science Technologie* (Ohio) **1984**.
- [65] M. Rühle and A. H. Heuer, *Sci. Tech. in Zirconia II* (Ohaio) **1984**.
- [66] R. Chaim and M. Hefetz, *J. Mater. Res.* **1998**, *13*, 1875-80.
- [67] V. V. Kharton, F. M. B. Marques and A. Atkinson, *Solid State Ion.* **2004**, *174*, 135.
- [68] D. J. Green, *Transformation Thouhening of ceramics*, CRC Press, FL, **1989**.
- [69] C. Pascual and P. Duran, *J. Am. Ceram. Soc.* **1983**, *66*, 23-7.
- [70] S. Badwal and F. T. Ciacchi, *Solid State Ionics* **2000**, *136-137*, 185-95.
- [71] Yashima M, Kakihana M and Yoshimura M, *Solid State Ionics* **1996**, 86-88, 1131.
- [72] T. Yamada, T. Sekiya and T. Noguchi, *Nippon Kagaku Kaishi* **1974**, *9*, 1629-36.
- [73] S. P. S. Bawdal and J. Drennan, *Mater. Forum* **1992**, *16*, 237.
- [74] C. Haering, A. Roosen and H. Schichl, *Solid State Ion.* **2005**, *176*, 253.
- [75] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica* (**1976**), *A32*, Pages 751-67.
- [76] S. P. S. Badwal, *J. Mater. Sci.* **1987**, *22*, 4125-32.
- [77] M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc. Bull* **1988**, *6*, 1950-5.
- [78] S.C. Singhal and H. Iwahara, *Third International Meeting on Solid Oxide Fuel Cells* (Pennington, NJ) **1993**.
- [79] L. Wu, C. G. Wu and Y. Chang, *J. Electron. Mater.* **1992**, *21*, 217.
- [80] F. Meschke, N. Claussen and J. D. Portu, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1997**, *17*, 843.
- [81] T. I. Politova and J. T. S. Irvine in *Vol.* (Ed. J. R. Jurado), Consejo Superior de Investigaciones Científicas Madrid, **2003**.
- [82] X. Feng, *Ceramic nanoparticle synthesis*, Los Angeles (California), **2004**.
- [83] O. V. Pozhidaeva, *Zh. Obshch. Khim* **2002**, *6*, 910-4.

- [84] A. V. Shevchenko, *Hydrothermal techniques in material technology*, Kiev, **2008**.
- [85] S. Somiya and T. Akiba, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1999**, *19*, 81-7.
- [86] O. V. Pozhidaeva, *Zh. Obshch. Khim* **1999**, *8*, 1265-9.
- [87] M. Yoshimura and S. Somiya, *Mater. Chem. Phys.* **1999**, *61*, 1-8.
- [88] H. Vesteghem, I. Charissou and H. Reveron, *Key Eng. Mat.* **1997**, *7-8*, 129-32.
- [89] A. V. Shevchenko and A. K. Ruban, *Powder Metall. Met. Ceram.* **1997**, *7-8*, 420-4.
- [90] C. Kaya, J. Y. He and X. Gu, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2002**, 37-49.
- [91] L. Pautrot-d'Aleçon and P. Barboux, *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 2561-4.
- [92] Y. V. Kolen'ko and V. D. Maksimov, *Mate. Sci. Eng. C* **2003**, *23*, 1033-8.
- [93] A. V. Shevchenko, A. K. Ruban, E. V. Dudnik and V. A. Mel'nikova, *Powder Metall. Met. Ceram.* **1997**, *36*, 420-4.
- [94] Y. V. Kolen'ko and V. D. Maksimov, *Russ. J. Inorg. Chem* **2004**, *8*, 1133-8.
- [95] A. V. Shevchenko, A. K. Ruban and E. V. Duvnik, *9th CIMTECH World Ceramic Congr. Ceramics: Getting into the 2000's* **1999**, pp. 339-47.
- [96] G. Stefanics, S. Music and K. Molkanov, *J. All. Compd.* **2005**, *387*, 300-7.
- [97] Y. V. Kolenko, P. E. Meskin and V. A. Mukhanov, *Zh. Neorg. Khim* **2005**, *50*, 1941-6.
- [98] G. Dell'Agli, A. Colantuono and G. Mascolo, *Solid State Ionics* **1999**, *123*, 87-94.
- [99] H.-J. Noha and D.-S. Seo, *Mat. Letters* **2003**, *57*, 2425-31.
- [100] Y. Murase, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 2705-6.
- [101] M. N. Tahir, L. Gorgishvili and J. Li, *Sol. St. Sci.* **2007**, *9*, 1105-9.
- [102] K. G. Kanade, J. O. Baeg and S. K. Apte, *Mat. Res. Bull.* **2008**, *43*.
- [103] G. Dell'Agli and G. Mascolo, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20*, 139-45.
- [104] G. Dell'Agli and G. Mascolo, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3009-15.
- [105] G. Dell'Agli and G. Mascolo, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 915-8.
- [106] F. Y. Sharikov, O. V. Al'myasheva and V. V. Gusarov, *Russ. J. Inorg. Chem* **2006**, *51*, 1636-40.
- [107] Y. Chusheng and W. Qisheng, *J. Rare Earths* **2007**, *25*, 250-5.
- [108] W. S. Lee and S. W. Kim, *Colloids and Surf. A* **2008**, *100-104*, 313-4.
- [109] G. Dell'Agli, G. Mascolo, M. C. Mascolo and C. Pagliuca, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 1046-50.
- [110] J. D. Lin and J. G. Duh, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 92-8.
- [111] J. D. Lin and J. G. Duh, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 853-60.
- [112] O. V. Artamonov and O. V. Almyasheva, *Fiz. Khim. Stekla* **2005**, *31*, 24-30.
- [113] X. Jiao, D. Chen and L. Xiao, *J. Crystal Growth* **2003**, *258*, 158-3.
- [114] C. Hsiao-Lan, S. Philp and S. Wwi-Heng, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2003**, *59*, 29-34.
- [115] R. R. Piticescu and B. Malic, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24*, 1941-4.
- [116] R. M. Feng and X. J. Yang, *Mat. Chem. Phys.* **2008**, *107*, 132-6.
- [117] G. Dell'Agli and G. Mascolo, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21*, 29-35.
- [118] A. S. Vanetsev and V. K. Ivanov, *Dolk. Khim.* **2002**, *1-3*, 175-7.
- [119] Y. B. Kholam, A. S. Deshpande, A. J. Patil, H. S. Potdar, S. B. Deshpande and S. K. Date, *Mater. Chem. Phys.* **2001**, *71*, 235-41.
- [120] F. Bondioli, A. M. Ferrari and C. Leonelli, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 2728-30.
- [121] G. Dell'Agli, G. Mascolo and M. C. Mascolo, *J. Crystal Growth* **2005**, *280*, 255-65.
- [122] F. Bondioli and C. Leonelli, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, *88*, 633-8.
- [123] P. E. Meskin and V. K. Ivanov, *Ultrason. Sonochem.* **2006**, *13*, 47-53.

- [124] A. Cabanas, J. A. Darr, E. Lester and M. Poliakoff, *J. Mater. Chem* **2001**, *11*, 561-8.
- [125] T. Adschiri, K. Kanazawa and K. Arai, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1019-23.
- [126] T. Adschiri, K. Kanazawa and K. Arai, *J. Am. Ceram. Soc.* **1992**, *75*, 1019-22.
- [127] T. Adschiri, H. Yukiya and K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, *39*, 4901-7.
- [128] K. Byrappa and T. Adschiri, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2007**, *53*, 117-66.
- [129] A. A. Galkin and B. G. Kostyuk, *Kinet. Catal.* **2001**, *42*, 154.
- [130] M. Bremholm, H. Jensen, C. B. Iversen and B. B. Iversen, *J. Supercrit. Fluids* **2008**, *44*, 385-90.
- [131] Sue K., Suzuki M. and A. K., *Green Chem.* **2006**, *8*, 634-8.
- [132] O. Vasylykiv and Y. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 2489-94.
- [133] Y. W. Zhang, M. Tang and X. Jin, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 435-40.
- [134] X. S. Xin, Z. Lu, Z. H. Ding, X. Q. Huang, Z. G. Liu, X. Q. Sha, Y. H. Zhang and W. H. Su, *J. Alloys Compd.* **2006**, *425*, 69-75.
- [135] X. S. Xin, Z. Lu, X. Q. Huang, X. Q. Sha, Y. H. Zhang and W. H. Su, *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 1319-29.
- [136] Y. W. Zhang, X. Sun, G. Xu and C. H. Yan, *Solid State Sci.* **2004**, *6*, 523-31.
- [137] G. Xu, Y. W. Zhang, C. S. Liao and C. H. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.* **2002**, *85*, 995-7.
- [138] G. Xu, Y. W. Zhang, C. S. Liao and C. H. Yan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5410-8.
- [139] G. Xu, Y. W. Zhang, C. S. Liao and C. H. Yan, *J. Am. Ceram. Soc.* **2004**, *87*, 2275-81.
- [140] G. Xu, Y. W. Zhang, C. S. Liao and C. H. Yan, *Solid State Ionics* **2004**, *166*, 391-6.
- [141] Y. W. Zhang, M. Tang and X. Jin, *Solid State Sci.* **2001**, *5*, 435-40.
- [142] Y. W. Zhang, X. Sun, G. Xu, S. J. Tian, C. S. Liao and C. H. Yan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2129-34.
- [143] M. Z. C. Hu, M. T. Harris and C. H. Byers, *J. Coll. Interf. Sci.* **1998**, *198*, 87-99.
- [144] O. O. Vasylykiv, Y. Sakka and V. V. Skorokhod, *Powder Metall. Met. Ceram.* **2005**, *44*, 228-39.
- [145] Y. W. Zhang, G. Xu, Z. G. Yan, Y. Yang, C. S. Liao and C. H. Yan, *J. Mater. Sci.* **2002**, *12*, 970-7.
- [146] R. Si, Y. W. Zhang, L. M. Wang, S. J. Li, B. X. Lin, W. S. Chu, Z. Y. Wu and C. H. Yan, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 787-94.
- [147] R. Si, Y. W. Zhang, S. J. Li, B. X. Lin and C. H. Yan, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 12481-8.
- [148] M. Hirano and H. Morikawa, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2561-6.
- [149] K. Matsui and M. Ohgai, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, *84*, 2303-12.
- [150] A. Clearfield, *Rev. Pure Appl. Chem.* **1964**, *14*, 91-108.
- [151] T. Kimura, Y. Kaneko and T. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, *74*, 625-32.
- [152] Y. V. Kolen'ko and V. D. Maksimov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **2004**, *8*, 1133-7.
- [153] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, **2007-2008**.
- [154] S. Sohn, Y. Kwon, Y. Kim and D. Kim, *Powder Technol.* **2004**, *142*, 136-53.
- [155] E. A. Wener, *J. Chem. Soc.* **1918**, *113*, 84.
- [156] E. A. Wener, *J. Chem. Soc.* **1920**, *117*, 1078.
- [157] P. E. D. Morgan, *J. Am. Ceram. Soc.* **1984**, *C204*.
- [158] M. Hirano and M. Inagaki, *J. Mater. Chem* **2000**, *10*, 473-7.
- [159] A. Kajiyama and T. Nakamura, *Colloids and Surf. A* **2000**, *163*, 301-7.

- [160] J. C. Fariñas, R. Moreno, J. Requena and J. S. Moya, *Mater. Sci. Eng. A* **1989**, 109, 97-9.
- [161] T. Tsukada, S. Venigalla, A. A. Morrone and J. H. Adair, *J. Am. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 1169-74.
- [162] C. F. J. Baes and R. E. Mesmer, *The hydrolisis of cations*, Wiley, New York, **1976**.
- [163] J. Reed, *Introduction to the principles of ceramic processing*, New York, **1995**.
- [164] M. Ashby, H. Shercliff and D. Cebon, *Materials. Engineering, science, processing and design*, Oxford (UK), **2007**.
- [165] F. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.* **1989**, 72, 3-15.
- [166] J. A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 2341-59.
- [167] R. Moreno, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **2000**, 39, 601.
- [168] W. M. Sigmund, N. S. Bell and L. Bergström, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 1557-74.
- [169] *Foundations of colloid science*, Oxford (UK), **1987**.
- [170] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, London (UK), **1985**.
- [171] R. Moreno, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1992**, 71, 1521-31.
- [172] R. Moreno, J. S. Moya and J. Requena, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* **1987**, 26, 335.
- [173] H. Yamane and T. Hirai, *J. Mater. Sci. Lett* **1987**, 6, 1229.
- [174] H. Yamane and T. Hirai, *J. Cryst. Growth* **1989**, 94, 880.
- [175] M. Aizawa, C. Kobayashi, H. Yamane and T. Hirai, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **1993**, 101, 283.
- [176] A. C. Jones, *Chem. Vap. Deposition* **1998**, 4, 169.
- [177] D. A. Glocker and S. I. Shah, *Handbook of Thin Film Process Technology*, **1995**.
- [178] Y. S. Lin in *Chemical and Electrochemical vapor deposition of zirconia-yttria solid solutions in porous ceramic media.*, Vol. University of Twente **1992**.
- [179] C. R. Aita and H. K. Kwok, *J. Am. Ceram. Soc.* **1990**, 73, 3209.
- [180] Y. Miyahara, *J. Appl. Phys.* **1992**, 71, 2309.
- [181] K. Nakagawa, H. Yohioka, C. Kuroda and M. Ishida, *Solid State Ionics* **1989**, 35, 249.
- [182] P. Charpentier, P. Fragnaud, D. M. Schleich and C. Lunot, *5th Int. Conf. Solid Oxide Fuel Cells* **1997**, p. 321.
- [183] F. Konushi, (Pittsburgh) **1985**, p. 259.
- [184] F. Jones, *J. Vac. Sci. Technol.* **1988**, 6, 3088.
- [185] P. T. Murray, J. D. Wolf, J. A. Meseher, J. T. Grant and N. T. McDevitt, *J. Mater. Lett.* **1987**, 5, 250.
- [186] F. Kokai, K. Amano, H. Ota, Y. Ochiai and F. Umemura, *J. Appl. Phys.* **1992**, 72, 699.
- [187] F. Kokai, K. Amano, H. Ota and F. Umemura, *J. Appl. Phys.* **1992**, A54, 340.
- [188] K. L. Choy, **1995**, p. 65.
- [189] T. Setoguchi, M. Sawano, K. Eguchi and H. Arai, *Solid State Ionics* **1990**, 40-41, 502.
- [190] C. J. Brinker, A. J. Hurd and K. J. Ward in *Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics*, Vol. Eds.: L. L. Hench and D. R. Ulrich), New York, **1988**.
- [191] A. J. Hurd and C. J. Brinker, *Better Ceramics through Chemistry*, New York, **190**.
- [192] P. Peshev, *Mat. Res. Bull* **1992**, 27, 1269.
- [193] T. W. Kueper, S. J. Visco and L. C. D. Jonghe, *Solid State Ionics* **1992**, 52, 251.

- [194] A. J. Sánchez, N. Hernández, B. Ferrari and R. Moreno, *Processing and microstructure-property relations in SOFC components and ceramic gas-separation membranes* (Madrid) **2003**, pp. 119-29.
- [195] P. Sarkar and P. S. Nicholson, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 1987-2002.
- [196] T. Isihara, K. Sato and Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.* **1996**, 79, 913.
- [197] H. C. Hamaker, *Trans. Farad. Soc.* **1940**, 36, 279-83.
- [198] N. Heavens, *Electrophoretic deposition as a processing route for ceramics*, Park Ridge (NJ), USA, **1990**.
- [199] L. Vanderperre in *Vol.* Katholieke University, Leuven, Belgium, **1998**.
- [200] F. Grillon, D. Fayeulle and M. Jeandin, *J. Matter. Sci. Lett* **1992**, 11, 272-5.
- [201] H. Koelmans, *Phillips Res. Rep.* **1995**, 10, 161-93.
- [202] P. M. Biesheuvel and H. Verweij, *J. Amer. Ceram. Soc.* **1999**, 82, 1451-5.
- [203] J. Ma, *J. Amer. Ceram. Soc.* **2002**, 85, 1735-7.
- [204] G. Anné, K. Vanmeensel, J. Vleugels and V. d. Biest, *J. Amer. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 2036-9.
- [205] B. Ferrari and R. Moreno, *J. Eur. Ceram. Soc.* **1996**, 28, 353-5.
- [206] N. Sato, M. Kawachi and K. Noto, *Physica C* **2001**, 357-360, 1019-22.
- [207] R. N. Basu, C. A. Randall and M. J. Mayo, *J. Am. Ceram. Soc.* **2001**, 84, 33-40.
- [208] A. H. Harvey, *Thermodynamic Properties of Water: Tabulation from the IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*, **1998**.
- [209] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Ceram. Soc.* **1938**, 60, 309-19.
- [210] M. Staiger, P. Bowen, J. Ketterer and J. Bohonek, *J. Dispersion Sci. Tech.* **2002**, 23, 619-30.
- [211] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko and C. J. O'Connor, *Chemical Reviews* **2004**, 104, 3893-946.
- [212] R. R. Piticescu, C. Monty, D. Taloi, A. Motoc and S. Axinte, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, 21, 2057-60.
- [213] F. X. Chen, Q. Hong, G. Q. Xu, T. S. A. Hor and S. C. Shen, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 2649-51.
- [214] H. L. Zhu, D. R. Yang, Z. Q. Xi and L. M. Zhu, *J. Am. Ceram. Soc.* **2007**, 90, 1334-8.
- [215] R.D.Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751.
- [216] Z. L. Hua, X. M. Wang, P. Xiao and J. L. Shi, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, 26, 2257-64.
- [217] M. H. Lee, H. Y. Lin and J. L. Thomas, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 3624-30.
- [218] C. Tallon, R. Moreno and M. I. Nieto, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2008**, DOI:10.1111/.1744-7402.2008.02279.X.
- [219] L. Erdey, S. Gal and G. Liptay, *Talanta* **1964**, 11, 913.
- [220] Grignard V and Dupont G, *Traité de Chimie Organique*, Paris, **1939**.
- [221] Biamino S. and B. C., *J. Eu. Ceram. Soc.* **2004**, 24, 3021-34.
- [222] E. Pretsch and P. Bühlmann, *Determinación estructural de compuestos orgánicos*, Barcelona, **2002**.
- [223] C. A. Harper, *Handbook of ceramics, glasses and diamonds*.
- [224] T. Hirata, E. Asari and M. Kitajima, *J. Solid State Chem.* **1994**, 110, 201-7.
- [225] Q. Li, T. Xia, X. D. Liu, X. F. Ma, J. Meng and X. Q. Cao, *Mater. Sci. Eng. B* **2007**, 138, 78-83.
- [226] M. Mori, Y. Hiei, H. Itoh, G. A. Tompsett and N. M. Sammes, *Solid State Ionics* **2003**, 160, 1-14.
- [227] M. Olszak-Humienik, *Thermochim. Acta* **2001**, 378, 107



- [228] G. Joze and M. Yves, *Journal of Molecular Structure* **2002**, 615, 177-89.
- [229] Collins Sebastian E., Baltanás Miguel A. and B. A. L., *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 5498-507.
- [230] Phillippi CM and Mazdiyasni KS, *J. Am. Ceram. Soc.* **1971**, 54, 254-8.
- [231] Daturi M, Binet C, Lavalley J C and Blanchard G, *Surf. Interface Anal.* **2000**, 30, 273-7.
- [232] M. Olszak-Humienik, *Thermochimica Acta* **2001**, 378, 107-12.
- [233] L. Muresan, E.-J. Popovici, R. Grecu and L. B. Tudoran, *J. All. Compd.* **2009**, 471, 421.
- [234] A. P.W. and S. D.F., *Inorganic Chemistry*, McGraw-Hill, **2006**.
- [235] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 563.
- [236] B. Bachiller-Baeza, I. Rodriguez-Ramos and A. Guerrero-Ruiz, *Langmuir* **1998**, 13, 3556-64.
- [237] A.A.Clifford, *Supercritical Fluids. Fundamentals for applications*, **1994**.
- [238] T. Adschiri, H. Yukiya and K. Arai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 39, 4901-7.
- [239] B. J., H. P. and B. M., *ACS Nano* **2008**, 2, 1058-68.
- [240] E. López-López, C. Baudín and R. Moreno, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2008**, 5, 394-400.
- [241] [http://www.malvern.com/LabEng/products/zetasizer/zetasizer\\_nano.htm](http://www.malvern.com/LabEng/products/zetasizer/zetasizer_nano.htm) in Vol.
- [242] R. M. German, *International Journal of Powder Metallurgy* **1996**, 32, 365-&.
- [243] P. W. Atkins and D. F. Shriver, *Química inorgánica.*, México D. F, **2008**.
- [244] A. F. Kapustinskii, *Rev. Chem. Soc* **1956**, 20, 203.
- [245] I. Puigdomenech in *MEDUSA (Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms)*, Vol. **2009**.
- [246] M. Daturi, C. Binet, J. C. Lavalley and G. Blanchard, *Surf. Interface Anal.* **2000**, 30, 273-7.
- [247] M. T. Colomer, J. Guzman and R. Moreno, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4161-5.
- [248] Y. X. Huang and C. J. Guo, *Powder Technol.* **1992**, 72, 101-4.
- [249] R. T. Morrison, *Organic Chemistry*, Fondo Educativo Interamericano, S.A, Boston, **1973**.
- [250] L. Sharygin, M. Kalyagina and O. Borovkova, *Russ. Journal of Applied Chemistry* **2009**, Vol. 82, No. 5, pp. 815-819 **2009**, 82, 815-9.
- [251] A. E. Hughes and B. A. Sexton, *J. Mater. Sci.* **1989**, 24, 1057-61.
- [252] J. E. Rodriguez-Paez, *Rev. Latinoamericana Metal. Mater.* **2007**, 27, 124-34.
- [253] I. Gonzalo-Juan, B. Ferrari and M. T. Colomer, *Journal of the European Ceramic Society* **2009**, 29, 3185-95.
- [254] T. Uchikoshi, T. Hisashige and Y. Sakka, *Journal of the Ceramic Society of Japan* **2002**, 110, 840-3.
- [255] <http://galeon.hispavista.com/melaniocoronado>. in Vol.
- [256] F. Castro and Y. Portelles, *Biotecnologia Aplicada* **1997**, 14, 149-56.
- [257] J. Cesarano, I. A. Aksay and A. Bleier, *J. Am. Ceram. Soc.* **1988**, 71, 250-5.
- [258] I. Zhitomirsky, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **2002**, 97, 279-317.
- [259] Y. Castro, A. Durán, R. Moreno and B. Ferrari, *Adv. Mater.* **2002**, 14.
- [260] L. Miao, H. Jianfeng, Z. Yutao and D. Fei, *J. Coat. Technol. Res.* **2009**, 6, 531-5.
- [261] Alicia Guek Geok Toha, R. Caib and D. L. Butlera, *Wear* doi:10.1016/j.wear.2008.04.075.
- [262] W. Lin, C.-a. Wang, H. Le, B. Long and Y. Huang, *Mater. Sci. Eng. C* **2008**, 28, 1031-7.

- [263] T. Oshita, Y. Sawaki and M. Kishimoto, *J. Alloys Comp.* **2006**, 408–412 1118–22.
- [264] B. Su, T. Button and C. Ponton, *J. Mater. Sci.* **2004**, 39 6439 – 47.
- [265] A. Huang and W. Yang, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, 102, 58-69.
- [266] H. Negishi, T. Imura, D. Kitamoto, T. Ikegami and H. Yanagishita, *J. Am. Ceram. Soc.* **2006**, 89, 124-30.
- [267] J. VanTassel in *Vol.* Pennsylvania State University, **2004**.
- [268] B. Ferrari and R. Moreno, *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, 2987-92.

